(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Februar 2023 (16.02.2023)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/017009 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/42* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/072294

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. August 2022 (09.08.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2021 120 624.3
09. August 2021 (09.08.2021) DE

(71) Anmelder: **NORCSI GMBH** [DE/DE]; Weinbergweg 23, 06120 Halle (Saale) (DE).

(72) Erfinder: **REICHMANN, Udo**; Am Stadtpark 2, 01723 Wilsdruff (DE). **NEUBERT, Marcel**; Poststraße 2a, 01731 Kreischa (DE). **KRAUSE-BADER, Andreas**; Clara-Viebig-Str. 5, 01159 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **ADLER, Peter**; LIPPERT STACHOW Patentanwälte Rechtsanwälte Partnerschaft mbB, Krenkelstraße 3, 01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

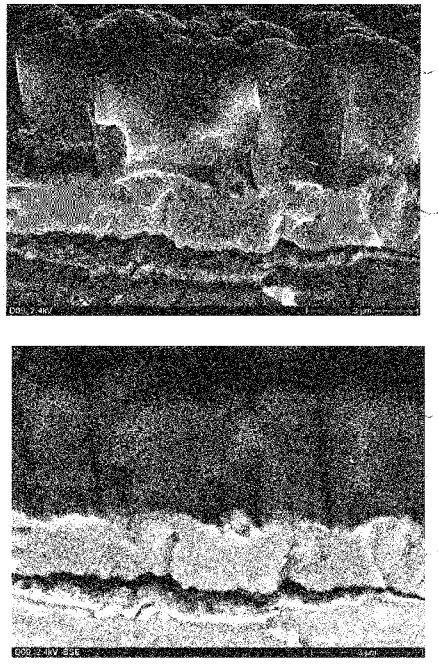
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW,

WO 2023/017009 A1

(54) **Title:** METHOD FOR INCREASING THE ADHESIVE STRENGTH OF ACTIVE LAYERS IN LITHIUM BATTERIES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER HAFTFESTIGKEIT VON AKTIVSCHICHTEN IN LITHIUM-BATTERIEN

Fig. 6a



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for increasing the adhesive strength of active layers in lithium batteries, in which a silicon layer is deposited on a substrate, preferably made of copper, and subsequently subjected to rapid annealing. The problem addressed by the present invention of specifying at least one method for improving the adhesive strength of active layers in lithium batteries, in particular ensuring the bond between the current collector and the active material of the anode and at the same time a constant current contact through a continuously conductive contact layer, is solved in that prior to depositing the silicon layer on the substrate, the substrate is also subjected to rapid annealing and/or that prior to depositing the silicon layer on the substrate, a functional layer is deposited which is subjected to rapid annealing, wherein a surface of the heat-treated layer is roughened in each case.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung mindestens ein Verfahren anzugeben, das die Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien verbessert, insbesondere die Haftung zwischen dem Stromkollektor und dem Aktivmaterial der Anode und gleichzeitig einen gleichbleibenden Stromkontakt durch eine durchgängig leitfähige Kontaktschicht sicherstellt, wird dadurch gelöst, dass vor der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat das Substrat ebenfalls einer Kurzzeittemperung unterzogen wird und / oder dass vor der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat eine funktionale Schicht abgeschieden wird, die einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wobei damit jeweils eine Oberfläche der geblitzten Schicht aufgeraut wird.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine erste Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird.

Die einfachste Art der Herstellung von Silizium (Si) Anoden für Lithium-Batterien ist die Verwendung von Si-Schichten auf einem Stromkollektor. Hier wird die Kapazität der Batterie durch die Si-Dicke bestimmt.

Zur Einordnung wird einführend kurz der Aufbau von Batterien erläutert. Batterien sind elektrochemische Energiespeicher und werden in Primär- und Sekundärbatterien unterschieden.

Primärbatterien sind elektrochemische Stromquellen, bei denen chemische Energie irreversibel in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine Primärbatterie ist somit nicht wiederaufladbar. Sekundärbatterien, auch Akkumulatoren genannt, hingegen sind wieder aufladbare elektrochemische Energiespeicher, bei denen die ablaufende chemische Reaktion umkehrbar ist, so dass eine Mehrfachnutzung möglich ist. Elektrische Energie wird beim Laden in chemische Energie, beim Entladen wiederum von chemischer in elektrische Energie umgewandelt.

Batterie ist der Oberbegriff für zusammengeschaltete Zellen. Zellen sind galvanische Einheiten, die aus zwei Elektroden, Elektrolyten, Separator und Zellgehäuse bestehen. Figur 1 zeigt einen beispielhaften Aufbau und die Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang. Die Bestandteile

einer Zelle werden nachfolgend kurz erläutert.

Jede Li-Ionen-Zelle besteht aus zwei unterschiedlichen Elektroden, einer im geladenen Zustand negativ geladenen Elektrode und einer im geladenen Zustand positiv geladenen Elektrode. Da bei der Energieabgabe, also bei der Entladung, Ionen von der negativ geladenen Elektrode zur positiv geladenen Elektrode wandern, wird die positiv geladene Elektrode Kathode und die negativ geladene Elektrode Anode genannt. Die Elektroden setzen sich jeweils aus einem Stromableiter, auch Kollektor genannt, und einem darauf aufgebrachten Aktivmaterial zusammen. Zwischen den Elektroden befinden sich zum einen der ionenleitende Elektrolyt, der den notwendigen Ladungsaustausch ermöglicht, und der Separator, der die elektrische Trennung der Elektroden gewährleistet.

Die Kathode besteht beispielsweise aus Mischoxiden, die auf einem Aluminiumkollektor aufgebracht sind.

Die Anode der Li-Ionen-Zelle kann aus einer Kupferfolie als Kollektor und einer Schicht aus Kohlenstoff als Aktivmaterial bestehen. Als Kohlenstoffverbindung wird in der Regel natürlicher oder künstlicher Graphit verwendet, da er ein niedriges Elektrodenpotential besitzt und eine geringe Volumenausdehnung beim Lade- und Entladevorgang aufweist. Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen reduziert und in die Graphitschichten eingelagert.

In Aufbauten für Lithium-Ionen-Batterien (LiB) liefert typischerweise die Kathode die Lithiumatome zum Laden und Entladen in der Anode, die Batteriekapazität ist daher limitiert durch die Kathodenkapazität. Typische bisher verwendete Kathodenmaterialien sind z. B. $Li(Ni,Co,Mn)O_2$ und

$LiFePO_4$. Aufgrund des Aufbaus der Kathode durch Lithium-Metalloxide, die bei Entladung der Zelle zur Einlagerung der Lithium-Ionen dienen, ist eine Steigerung der Kapazität nur unwesentlich möglich.

Wie einführend beschrieben, ist auch bekannt, in Li-Batterie-Anoden Kohlenstoff mit Silizium zu ergänzen oder zu ersetzen. Silizium als Aktivmaterial für die Anode weist eine hohe Speicherkapazität von ca. 3579 mAh/g für die $Li_{15}Si_4$-Phase bei Raumtemperatur gegenüber den herkömmlichen kohlenstoffartigen Materialien, wie z. B. Graphit mit einer Speicherkapazität von 372 mAh/g, auf.

Die Kapazität der Batterie wird durch die Dicke der Aktivschicht, genauer durch die Dicke der Si-Schicht, bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials ist in einer Batterie möglichst hoch einzustellen. Silizium ist als Halbleiter nur schlecht leitend, im Gegensatz zu leitfähigem Graphit. Daher benötigt Silizium eine hohe Dotierung bzw. Strukturen, die die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Standardmäßig werden nanoskalige Silizium Pulver mit Kohlenstoff-haltigen Gerüststrukturen umgeben und auf dem Stromkollektor fixiert.

Die Art der Oberfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten bestimmt maßgeblich die Durchlässigkeit für Lithium-Ionen. Die Oberfläche ist entscheidend für den Kontakt mit dem Elektrolyten und deren Abbauprodukten mit der Aktivschicht. Beim Zellbetrieb zersetzt sich der Elektrolyt und reagiert teilweise mit dem Elektrodenmaterial. Es bildet sich eine Schutzschicht (die SEI, solid electrolyte interphase), die die weitere Zersetzung und Reaktion des Elektrolyten mit der Aktivschicht verhindert, ohne die Durchlässigkeit für

Lithium-Ionen maßgeblich zu behindern. Entsprechend ist eine dünne und geschlossene Lage SEI Ziel eines stabilen Batterieaufbaus. Die Menge an zersetztem Elektrolyten ist abhängig von der Größe der Oberfläche.

In der WO 2017/140581 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von auf Silizium basierenden Anoden für Sekundärbatterien beschrieben. Bei diesem Verfahren wird auf einem Metallsubstrat, das als integrierter Stromableiter dient, eine Silizium-Schicht abgeschieden und anschließend einer Blitzlampentemperung unterzogen. Die Blitzlampentemperung dient dazu, den metall-induzierten Schichtaustauschprozess bzw. die Kristallisation zwischen Metallsubstrat und Siliziumschicht, zu begünstigen und die Haftung zu erhöhen. Mehrere Lagen erhöhen die Stabilität und Kapazität einer Batterie. Als Lagen werden die unterschiedlichen Schichten eines Schichtaufbaus der Si-Elektrode (Anode) verstanden. Der Schichtaufbau wird auch als Multilagenaufbau oder Multilagenstruktur bezeichnet.

Die Haftung der Lagen insbesondere von Silizium wird stark durch die Rauheit der Oberfläche, auf der das Silizium aufgebracht wird, beeinflusst. Eine hohe Rauheit erzeugt einen feingliedrigen Aufbau der Lage Silizium, wodurch die Haftung verbessert wird. Bei genügend großer Rauheit der Oberfläche bilden sich durch Abschattungseffekte zusätzlich Hohlräume und damit separierte Nano- bzw. Mikrostrukturen. In der Batterieherstellung kann durch den gezielten Aufbau dieser kleinteiligen Strukturen aus Aktivmaterial nicht nur die Haftung verbessert werden, sondern die Nano- bzw. Mikrostrukturen wirken sich auch positiv auf die Batterielaufzeit aus, da damit die Volumenexpansion im Anodenmaterial durch den freien Raum zwischen den

Nanostrukturen aufgefangen werden kann und durch die Verkleinerung der Strukturen die Phasenübergänge bei der Legierungsbildung erleichtert wird, was zu einer Leistungssteigerung des Anodenmaterials führt.

Eine raue Oberfläche dient im Allgemeinen der Steigerung der mechanischen Haftung der Lagen aufeinander. Das Aufrauen von metallischen Oberflächen findet hauptsächlich durch eine nass- bzw. trockenchemische Ätzung der Oberfläche statt. Zu den Trockenätzverfahren gehören u. a. das Plasmaätzen oder das reaktive Ionenstrahlätzen. Eine weitere Möglichkeit ist die gezielte inhomogene Abscheidung von Metall auf die Oberfläche, wobei unter einer inhomogenen Abscheidung eine Abscheidung verstanden wird, bei der die Metallatome ungleichmäßig auf der Oberfläche abgelagert werden. Dafür werden typische Abscheideverfahren verwendet, bei denen die Oberflächenenergie einen Einfluss auf den Schichtaufbau besitzt. Eine chemische Abscheidung, z. B. eine Galvanische Abscheidung bei hohen Stromdichten führt zu einer aufgerauten Oberfläche. Ebenfalls kann eine Aufrauhung durch ein Material erfolgen, deren Kohäsionskräfte größer sind als die Adhäsionskräfte, z. B. eine Goldschicht auf Kohlenstoff, die temperiert wird. Mechanisches Anrauen, wie das Prägen von Strukturen in eine Kupferfolie, die anschließend auf das abgeschiedene Silizium übertragen werden (siehe Fig. 2), ist eine weitere Variante zur Erhöhung der Rauheit der Oberfläche. Die Prozesse zur Aufrauhung sind jedoch kostenintensiv bzw. technologisch anspruchsvoll und haben bisher eine Marktetablierung im Batteriebau verhindert. Das Fraunhofer IWS (Piwko, M. et al. Journal of Power Sources 351, 183–191 (2017)) verwendet beispielsweise eine mittels Pulsed Laser Ablation aufgeraute Kupferfolie, auf der Silizium aufgebracht wird. Hierbei entstehen strukturierte

kolumnare Siliziumschichten, die bei Lithium Einlagerung frei expandieren können und so eine lange Lebensdauer der LiB ermöglichen. Andere Varianten sind das Aufrauen der Substratoberfläche mit Nanostrukturen z. B. aus Tantal-(Ta)-Nanopartikeln vor der Abscheidung des Siliziums (siehe Haro, M. et al. Nano-vault architecture mitigates stress in silicon-based anodes for lithium-ion batteries. Commun Mater 2, 1–10 (2021)). Aufgrund des hohen Hohlraumgehalts der Nanostrukturen und ihrer versiegelten Oberfläche kann die gewölbte Struktur als Nanostruktureinheit verwendet werden, die in der Lage ist, Lithiierungs- (oder andere) Spannungen abzubauen.

Die Haftung von Schichten kann neben der mechanischen Haftung durch eine chemische Haftung verbessert werden. Hier wird durch eine Reaktion der Schicht mit dem Substrat oder durch einen zusätzlichen Haftvermittler eine stabile Verbindung hergestellt.

Für Silizium oder Silizium enthaltende Verbindungen bzw. Mischungen oder andere Aktivschichten ist die Haftung zum Stromkollektor entscheidend für eine lange Betriebszeit der Batterie. Hierdurch wird ein gleichbleibender Stromkontakt trotz der Volumenausdehnung des Siliziums bei Lithiumeinlagerung von bis zu 400% sichergestellt. Der enorme Stress an der Grenzschicht durch die Lithium Einlagerung als auch schon durch die Eigenspannung des starren Siliziums beim Aufbringen führt normalerweise zu einem rapiden Verlust des Stromkontakts zwischen Aktivmaterial (Si) und Kollektor (Cu) und damit zu einer Verringerung der Kapazität der Batterie.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Verfahren anzugeben, die die Haftfestigkeit von

Aktivschichten in Lithium-Batterien verbessern, insbesondere die Haftung zwischen dem Stromkollektor und dem Aktivmaterial der Anode. Gleichzeitig soll der gleichbleibende Stromkontakt sichergestellt werden durch eine durchgängig leitfähige Kontaktschicht.

Die Aufgabe wird durch ein erfindungsgemäßes Verfahren gemäß einer ersten Variante des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst. Bei dem Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wird das Substrat, vor der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat, ebenfalls einer Kurzzeittemperung unterzogen, wobei damit die Oberfläche des Substrats aufgeraut wird.

Durch die Kurzzeittemperung wird die Oberfläche des Substrates angeschmolzen. Je nach Eigenschaften der Substratoberfläche und der aufgewendeten Energie der Kurzzeittemperung kann die Substratoberfläche gezielt angeraut werden. Unter einer Kurzzeittemperung wird insbesondere die Blitzlampentemperung und / oder die Laser Temperung verstanden. Die Blitzlampentemperung erfolgt mit einer Pulsdauer bzw. Temperungszeit im Bereich von 0,3 bis 20 ms und einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100 J/cm^2. Bei der Laser Temperung wird die Temperungszeit von 0,01 bis 100 ms durch die Scangeschwindigkeit der lokalen Erhitzungsstelle eingestellt, um eine Energiedichte von 0,1 bis 100 J/cm^2 zu erzeugen. Die in der Kurzzeittemperung erreichten Heizrampen liegen im für den im Verfahren notwendigen Bereich von 10^4-10^7 K/s. Die Blitzlampentemperung nutzt hierfür ein Spektrum im

sichtbaren Wellenlängenbereich, wohingegen in der Laser Temperung diskrete Wellenlängen im Bereich des infraroten (IR)- bis ultravioletten (UV)-Spektrums verwendet werden. Eine hohe Energie bzw. hohe Absorption der Energie der Blitzlampe bzw. des Lasers sorgt für das Anschmelzen der Oberfläche. Beim Erstarren erfolgt eine Umordnung der Oberflächenatome zu einer rauen Struktur. Je schneller die Substratoberfläche abgekühlt wird, desto feinkörniger bzw. feingliedriger wird die Substratoberfläche und ist damit rauer als ohne diesen Prozessschritt.

Das Aufrauen der Substratoberfläche einzig durch eine Kurzzeittemperung stellt einen sehr einfachen Prozess dar, für den kein zusätzliches Material notwendig ist. Es ist somit problemlos möglich, diesen Prozessschritt der Kurzzeittemperung unter Vakuum durchzuführen, so dass für einen in einer Vakuumanlage durchzuführenden nachfolgenden Abscheidungsprozess keine Vakuumunterbrechung notwendig ist und damit eine Oxidation der Materialoberfläche verhindert wird. Teilweise ist jedoch eine hohe Kurzzeittemperungsenergie zum Anschmelzen notwendig.

Die Aufgabe wird ebenfalls durch eine Alternative gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 gelöst. Bei dem Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wird vor der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat eine funktionale Schicht abgeschieden, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wobei damit die Oberfläche der funktionalen Schicht aufgeraut wird. Die funktionale Schicht reagiert mit dem Substrat, wodurch eine

hohe Haftung hergestellt wird und gleichzeitig eine Aufrauhung der Oberfläche der funktionalen Schicht erfolgt. Anschließend erfolgt eine Abscheidung der Siliziumschicht auf der neuen Oberfläche, die dann ebenfalls einer Kurzzeittemperung, für die kontrollierte Diffusion und Bildung von Kupfersilizid, unterzogen wird.

Unter einer funktionalen Schicht wird eine Schicht verstanden, die eine vorbestimmte Eigenschaft oder Wirkung erfüllt, aufweist oder beeinflusst. Dies kann bspw. die Haftfestigkeit, Leitfähigkeit oder Absorption sein. Das Aufbringen einer zusätzlichen funktionalen Schicht auf das Substrat dient einer Vorfunktionalisierung der Oberfläche. Diese Schicht kann beispielsweise durch Sputtern oder Verdampfen aufgebracht werden. Die Schicht fungiert als Absorber, dadurch wird die Absorption des Blitzes bzw. Lasers deutlich erhöht und die Blitz- bzw. Laserenergie kann reduziert werden. Als Absorptionsschicht ist beispielsweise Kohlenstoff einfach aufzubringen und entsprechend kostengünstig.

Der Prozess der Abscheidung einer funktionalen Schicht auf das Substrat und der anschließenden Kurzzeittemperung kann mehrmals wiederholt werden, Ziel ist die Erzeugung einer Reaktionsschicht, die rauer ist als die ursprüngliche Oberfläche und die die Diffusion des Kupfers in nachfolgende Schichten abmildert.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahrensalternative wird mehr als eine funktionale Schicht auf dem Substrat abgeschieden, die einen Schichtstapel bilden, der anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird. Ein Schicht- oder Mehrfachstapel ist einfach in dem Prozessablauf zu realisieren. Anschließend erfolgt die

Kurzzeittemperung zur Aufrauhung der Oberfläche. Danach erfolgt die Abscheidung des Aktivmaterials der Lithium-Batterie, das eine bessere Haftung zum bestehenden Aufbau erhält. Durch die Kurzzeittemperung der Aktivschicht aus Silizium kann neben der physikalischen Haftung eine Reaktion mit dem vorbehandelten Substrat erfolgen, beispielsweise einer Reaktion von Si unter Bildung eines Silizids. Silizide kristallisieren in einer ungeordneten Struktur mit Bildung einer rauen Oberfläche. Diese kann als gut haftende Oberfläche für den weiteren Elektrodenaufbau dienen.

Ein Schichtstapel besteht aus mehreren funktionalen Schichten, wobei deren Aufbringung dann sinnvoll ist, wenn mehrere Eigenschaften einen positiven Effekt für eine Aufrauhung der Oberfläche haben, diese aber nicht durch ein Material erfüllt werden können. Kohlenstoff besitzt gute Absorptionseigenschaften, wodurch die Temperatur der Oberfläche mittels Kurzzeittemperung erhöht werden kann, jedoch reagiert es nicht mit Kupfer. Anders bei einem Metall wie Nickel, das gute Reflexionseigenschaften besitzt, jedoch gut mit Kupfer reagiert. Beide Materialien, also Kohlenstoff und Nickel, können in einem Schichtstapel zusammen eine hohe Oberflächenrauheit erzeugen.

Ein weiterer Vorteil eines Schichtstapels ist eine Homogenisierung der Materialverteilung sowie der Abbau von Stress in den Lagen des Schichtstapels und dem Substrat. Eine Lage bezeichnet eine Schicht des Schichtstapels, der aus mindestens zwei Schichten aufgebaut ist.

In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als funktionale Schicht eine Siliziumschicht und / oder eine weitere funktionale Schicht abgeschieden, die einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wodurch die

abgeschiedene funktionale Schicht aufgeraut wird. Dies hat den Vorteil, dass weitere abzuscheidende Schichten ebenfalls eine gute Haftung zum bisherigen Schichtaufbau durch die aufgeraute Oberfläche haben und die funktionalen Schichten beispielsweise als Diffusionsbarrieren dienen können, um einen graduellen Verlauf der Metallsilizid-Konzentration, insbesondere den der Kupfersilizid-Konzentration in dem Schichtstapel, der als Aktivschicht einer Anode in einer Lithium-Batterie verwendet werden kann, auszubilden.

Wünschenswert ist es, so wenig Kurzzeittemperungen durchzuführen wie möglich, um die Energiekosten gering zu halten. Vorteilhaft ist, wenn eine erste abgeschiedene Schicht mit einem hohen Energieeintrag behandelt wird, um eine vollständige und abgeschlossene Reaktion der Schichtatome zur Erzeugung einer rauen Lage/Schicht des Schichtstapels zu bewirken. Anschließend können Kurzzeittemperungen mit geringerer Energie als bei der ersten Schichtlagenabscheidung erfolgen, um einen aus mehreren funktionalen Schichten/Lagen aufgebauten Schichtstapel zu stabilisieren, aber die Reaktion wie in der ersten Lage/Schicht zu unterbinden.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die funktionale Schicht und / oder der Schichtstapel aus mindestens einem der Materialien Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au), Silber (Ag), Kupfer (Cu), Silizium (Si), Molybdän (Mo), Kohlenstoff (C) und / oder Wolfram (W) gebildet und abgeschieden. Die Auswahl der Materialien für die funktionale Schicht bzw. die funktionalen Schichtlagen des Schichtstapels erfolgt nach den gewünschten Eigenschaften des finalen Aufbaus der Lithium-Batterie.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als funktionale Schicht eine Absorptionsschicht abgeschieden.

Das Aufbringen einer funktionalen Schicht auf das Substrat dient einer Vorfunktionalisierung der Oberfläche. Diese Schicht kann beispielsweise durch Sputtern oder Verdampfen aufgebracht werden. Durch eine Absorptionsschicht wird die Absorption des Blitzes bzw. Lasers deutlich erhöht und die Blitz- zw. Laserenergie kann reduziert werden. Als Absorptionsschicht ist beispielsweise Kohlenstoff einfach aufzubringen und entsprechend kostengünstig.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Blitzlampentemperung mit einer Pulsdauer im Bereich von 0,3 bis 20ms, mit einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100J/cm^2 sowie mit einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt, so dass eine Rauigkeit der jeweils abgeschiedenen Schicht auf einen Rauhigkeitswert von Ra = 200nm bis zu Ra = 3µm eingestellt wird.

In einer anderen weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lasertemperung mit einer Pulsdauer im Bereich von 0,01 bis 100 ms, mit einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100J/cm^2 sowie mit einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt, so dass eine Rauigkeit der jeweils abgeschiedenen Schicht auf einen Rauhigkeitswert von Ra = 200nm bis zu Ra = 3µm eingestellt wird.

Vorteilhaft ist in einer Anwendung ein Metallsubstrat, z. B. aus Kupfer, für die Herstellung einer Anode auf Siliziumbasis zu verwenden, bei der auf dem Metallsubstrat

eine Siliziumschicht abgeschiedenen wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wobei das Metallsubstrat eine Rauigkeit von Ra = 0,2µm bis Ra = 3,0 µm aufweist. In den erfindungsgemäßen Verfahren wird für eine gute Haftung sowohl die Adhäsion durch die reine physikalische Rauigkeit als auch die Chemisorption genutzt.

Die Aufgabe wird durch ein weiteres alternatives erfindungsgemäßes Verfahren gemäß dem unabhängigen Anspruch 10 gelöst. Bei dem Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wird nach der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat ein heterogener Schichtstapel abgeschieden, der selektiv geätzt wird. Durch das selektive Ätzen der Oberfläche erfolgt eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Rauigkeit kann durch die verwendeten Ätzparameter eingestellt werden. Für den vorbenannten Zweck sind folgende Ätzparameter vorteilhaft: $CuCl_3$, Cu_2SO_4, H_2SO_4, HF in Gesamtkonzentrationen unter 5% für langsames Kupfer/Silizium/Silizid Ätzen. Die Rauigkeit liegt im Bereich von Ra = 0,4µm bis Ra = 3µm. Ziel ist immer eine Rauigkeit zu erhalten, die sowohl besser/höher als die des reinen Substrats ist, als auch besser/höher als die der abgeschiedenen und durch die Kurzzeittemperung reagierten Schicht ist, wobei das Kupfersubstrat mit einer Dicke unter 20µm nicht zerstört werden darf.

Unter einem heterogenen Schichtstapel wird eine Schicht aus reagierten und nicht reagierten Teilen verstanden, beispielsweise kann reines Silizium von einer leitfähigen Kupfersilizid-Matrix umgeben sein.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Verfahren bzw. Verfahrensvarianten sind, dass die Aufrauhung in einen bestehenden Abscheidungsprozess für die Anodenherstellung integrierbar ist und die Kurzzeittemperung inline ohne besondere Vorbehandlungen möglich ist. Die Verwendung von Materialien, die auch im Anodenaufbau genutzt werden, ermöglicht eine einfache Oberflächenstrukturierung mit der Blitzlampentemperung. Die anschließende Reaktion zwischen der aufgebrachten Siliziumschicht mit dem Kupfersubstrat ergibt eine sehr gute Haftung und zusätzlich einen sehr guten elektrischen Übergang, wobei kein zusätzliches Material neben dem Silizium notwendig ist. Das Kupfer stammt aus einem Cu-Foliensubstrat.

Das Aufbringen der funktionalen Schicht als zusätzlichen Prozessschritt erweitert zwar das Herstellungsverfahren von Silizium-Anoden für Lithium-Batterien und trägt nicht zur Erhöhung der Kapazität der Anode bei, da Kupfersilizid nicht oder nur gering fähig ist, Lithium einzulagern, bzw. die Einlagerung ein irreversibler Prozess ist, jedoch überwiegt der Vorteil der guten Haftung zwischen dem Stromkollektor und dem Aktivmaterial der Anode, wobei die gute Haftung einen homogenen und stabilen elektrischen Übergang für den Batteriebetrieb gewährleistet.

Die Haftfestigkeit von funktionalen Schichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, kann ebenfalls erhöht werden, indem die Siliziumschicht aus Siliziumpartikeln, Siliziumnanopartikeln und / oder Silizium-Nanodrähten gebildet wird, wobei anschließend darauf eine funktionale Schicht abgeschieden und einer

Kurzzeittemperung unterzogen wird.

Das Aufbringen von Silizium vor dem Einbringen in eine Beschichtungsanlage kann die Kosten des Prozesses deutlich senken. Silizium kann kommerziell als Partikel, Nanopartikel, Nanodraht erworben werden. Durch das Aufbringen auf Kupfer und einer anschließenden Kurzzeittemperung reagiert das Silizium mit dem Kupfer und bildet eine sehr raue Oberfläche, die anschließend weiter für den Anodenaufbau verwendet werden kann. Die Haftung und die elektrische Leitfähigkeit sind sehr gut durch die Reaktion von Si und Cu. Mit dieser Möglichkeit können diverse Vorbehandlungen, z. B. das Ätzen der Kupferoberfläche, das Nanodrahtwachstum und die Reaktion von Si mit Cu durch Ofenprozesse vermieden werden. Ein solcher Prozess kann ohne Vakuum erfolgen.

Durch die Vorkonfektionierung der Cu-Substrat-Oberfläche mit Silizium können die Abscheideprozesse in der Prozessanlage vereinfacht werden, indem im Herstellungsprozess nur noch Folgeabscheidungen auf ein bereits mit Silizium aktiviertes Substrat notwendig sind. Die Vorkonfektionierung des Substrates kann mit beliebigen Partikelgrößen zwischen 1 nm und 5 µm Durchmesser erfolgen. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Partikel eine homogene Verteilung und Haftung auf dem Kupfersubstrat aufweisen.

Die Erfindung soll nachfolgend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Die Zeichnungen zeigen

Fig. 1 Beispielhafter Aufbau und Funktion einer Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang;

Fig. 2 REM-Aufnahmen einer mechanisch aufgerauten Si-Oberfläche (b) als Variante einer geordneten Struktur durch geprägte Strukturen in ein Kupfersubstrat (a), die sich auf das abgeschiedene Silizium zur Erhöhung der Haftfestigkeit übertragen;

Fig. 3 REM-Aufnahme einer mittels Laserablation aufgerauten Oberfläche zur Erhöhung der Haftfestigkeit;

Fig. 4 Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß einer ersten Variante nach Anspruch 1;

Fig. 5 Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß einer zweiten Variante nach Anspruch 1;

Fig. 6 REM-Aufnahmen a) und b) einer mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgerauten Oberfläche einer funktionalen Schicht aus Silizium und nachfolgender Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung, welche zu einem kolumnaren Wachstum von Silizium gemischt mit Aluminium führt.

Figur 4 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren gemäß einer ersten Variante nach Anspruch 1. Das Substrat 10, z. B. eine Kupferfolie, welches als Stromableiter dient, wird einer Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung 11 unterzogen. Die Blitzlampentemperung 11 führt zum Aufschmelzen der Kupferfolie 10. Sobald der Energieeintrag durch den Blitzlampenimpuls, der nur 0,1 bis 10 ms dauert,

endet, erstarrt das Substratmaterial 10 wieder und führt zu einer Aufrauhung 12, 120 der Substratoberfläche. Für diese Verfahrensvariante ist ein hoher Energieeintrag nötig.

Figur 5 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren gemäß einer zweiten Variante nach Anspruch 1. Auf dem Substrat 10, welches eine Kupferfolie sein kann und als Stromableiter dient, wird eine erste funktionale Schicht 13, z. B. aus Kohlenstoff aufgebracht und einer Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung 11 unterzogen. Die Kohlenstoffschicht 13 erhöht die Absorption deutlich und führt gleichzeitig zu einer Aufrauhung 12, 121 der Oberfläche. Die Nutzung von Kohlenstoff hat den Vorteil, dass Kohlenstoff in Form von Graphit in der Lithium-Ionen-Batterie-Herstellung bereits genutzt wird und daher leicht und verträglich in den Herstellungsprozess integriert werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die gesputterte Kohlenstoffschicht 121 als Kupferdiffusionsbremse einsetzbar ist und damit die Silizidbildung mindert, da Kupferatome aus dem Substrat daran gehindert werden, in das nachfolgend aufgebrachte Silizium zu gelangen und mit der Siliziumschicht zu reagieren. Kohlenstoff hat dazu noch den Vorteil, dass es sehr leicht sowie elektrisch leitfähig ist, und Lithium gut durchdiffundieren kann. Das Gewicht, die gute elektrische und ionische Leitfähigkeit sind ein Vorteil gegenüber allen anderen Metallen als Einsatz in der Zwischenschicht. Nachteilig ist allerding, dass die nachfolgende Siliziumschicht auf einer Kohlenstoffschicht nur ungenügend haftet. Zur Unterstützung wird auf die Kohlenstoffschicht eine zusätzliche Metallschicht 14, z. B. Nickel aufgebracht. Diese Metallschicht 14 führt zu einer zusätzlichen Aufrauhung 12, 122 und unterstützt die Haftung durch eine

Reaktion zwischen Nickel und Silizium. Eine gute Haftung wird dadurch gewährleistet.

Die Siliziumabscheidung ist in den Figuren 4 und 5 nicht dargestellt.

Die Figuren 6a und 6b zeigen jeweils eine Aufnahme einer mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgerauten Oberfläche einer funktionalen Schicht, im vorliegenden Beispiel einer in einer Siliziumschicht eingebrachte Aluminium-Lage nach der Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung, welche ein kolumnares Wachstum von Silizium/Siliziden 21 fördert. Die Lagenstruktur besteht im abgebildeten Beispiel aus Si/Al/Si, die mit einer hohen Blitzenergie geblitzt wurde. Man erkennt keine Lagenstruktur mehr, aber es bilden sich die erkennbaren kolumnaren Strukturen aus. Diese entstehen dadurch, dass das Aluminium mit dem Silizium einen Mischkristall / amorphen Festkörper bildet, der unterhalb der Schmelztemperatur von Silizium diese Strukturen ausbildet. Durch die Aufrauhung kommt es zu einem Inselwachstum des abgeschiedenen Siliziums 21. Es bilden sich säulenartige Siliziumstrukturen und durch die Reaktion mit Metallatomen auch Silizid-Strukturen (Fig. 6b) aus. Die beiden REM-Aufnahmen in Figur 6a bzw. in Figur 6b zeigen jeweils den gleichen Strukturausschnitt der Probe, wobei diese Aufnahmen sich durch den gewählten Detektor unterschieden.

Bezugszeichenliste

1 Lithium-Ionen-Batterie
2 Kollektor auf Anoden-Seite
3 SEI-Solid-Electrolyte-Interphase
4 Elektrolyt
5 Separator
6 Leitende Zwischenphase
7 Kathode, positive Elektrode
8 Kollektor auf Kathodenseite
9 Anode, negative Elektrode
10 Substrat, z. B. Kupferfolie
11 Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung und/oder Lasertemperung
12 Aufgeraute Oberfläche nach Kurzzeittemperung
120 Aufgeraute Oberfläche aus Kupfer
121 Aufgeraute Oberfläche aus Kohlenstoff
122 Aufgeraute Oberfläche aus Nickel
13 Kohlenstoffschicht
14 Nickelschicht
17 Geprägte Strukturen in einem Kupfersubstrat
18 Strukturierte Siliziumschicht erzeugt durch Prägung
19 Kolumnare Si-Strukturen
20 Aluminium-Lage
21 Silizium/Silizid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass vor der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat (10) das Substrat ebenfalls einer Kurzzeittemperung (11) unterzogen wird und / oder dass vor der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat (10) eine funktionale Schicht (13, 14) abgeschieden wird, die einer Kurzzeittemperung (11) unterzogen wird, wobei damit jeweils eine Oberfläche der geblitzten Schicht aufgeraut wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass auf das Substrat mehr als eine funktionale Schicht (13, 14) abgeschieden wird, die einen Schichtstapel bilden, der anschließend einer Kurzzeittemperung (11) unterzogen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als funktionale Schicht eine Siliziumschicht und / oder eine weitere funktionale Schicht abgeschieden wird, die einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wodurch die abgeschiedene Schicht aufgeraut wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die funktionale Schicht

und / oder der Schichtstapel (13, 14) aus mindestens einem der Materialien Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au), Silber (Ag), Kupfer (Cu), Silizium (Si), Molybdän (Mo), Kohlenstoff (C) und / oder Wolfram (W) gebildet wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als funktionale Schicht eine Absorptionsschicht abgeschieden wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Absorptionsschicht Kohlenstoff abgeschieden wird.

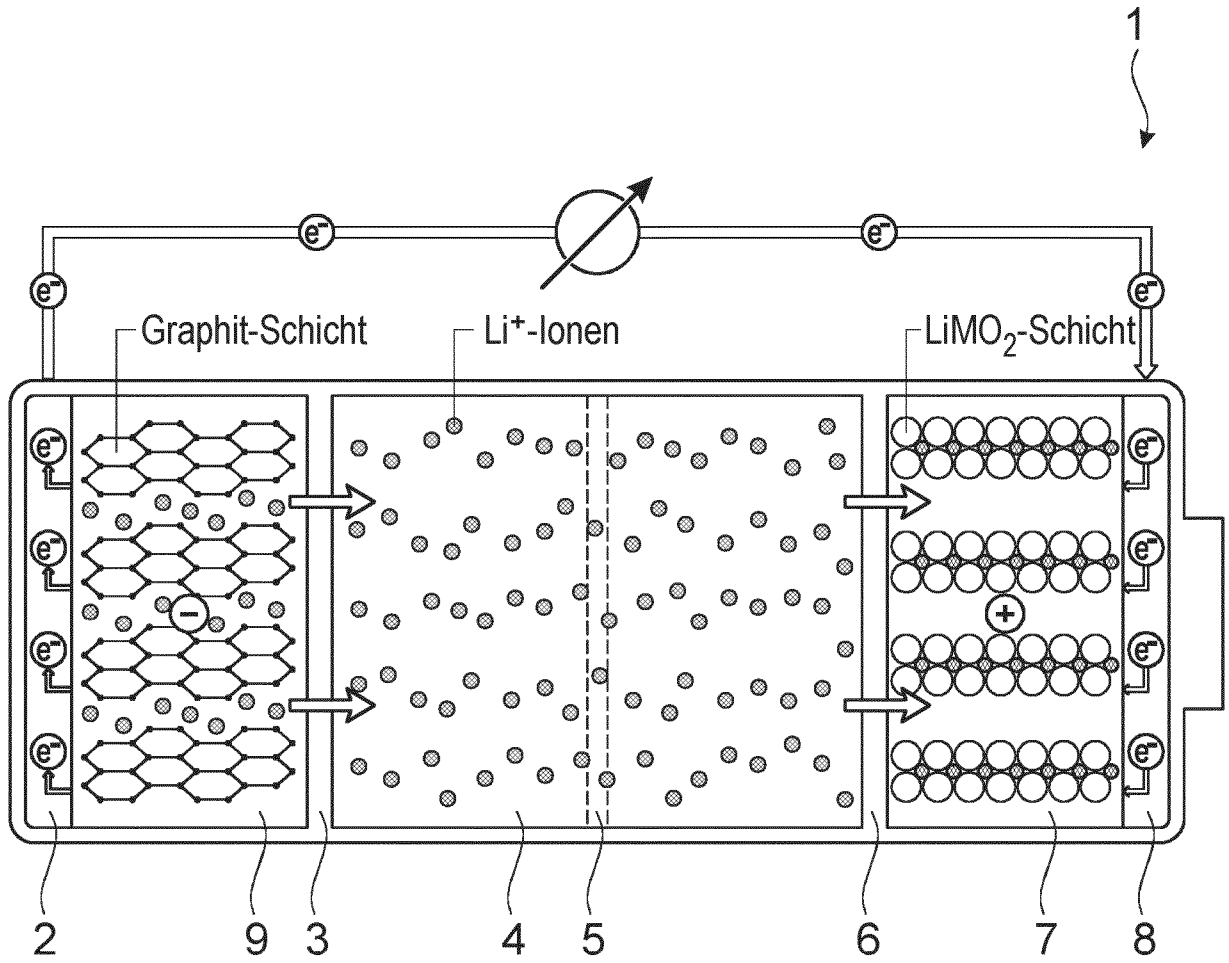
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Blitzlampentemperung mit einer Pulsdauer im Bereich von 0,3 bis 20ms, mit einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100J/cm^2 sowie mit einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt wird, so dass eine Rauigkeit der jeweils abgeschiedenen Schicht auf einen Rauhigkeitswert von Ra = 200 nm bis zu Ra = 3 µm eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lasertemperung mit einer Pulsdauer im Bereich von 0,01 bis 100ms, mit einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100J/cm^2 sowie mit einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt wird, so dass eine Rauigkeit der jeweils abgeschiedenen Schicht auf einen Rauhigkeitswert von Ra = 200 nm bis zu Ra = 3 µm eingestellt wird.

9. Verwendung eines Metallsubstrats zur Herstellung einer Anode auf Siliziumbasis, bei der auf dem Metallsubstrat eine Siliziumschicht abgeschiedenen wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wobei das Metallsubstrat eine Rauigkeit von 0,2µm bis 3µm aufweist.

10. Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Aktivschichten in Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise aus Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass nach der Abscheidung der Siliziumschicht auf dem Substrat (10) ein heterogener Schichtstapel abgeschieden wird, der selektiv geätzt wird, wodurch die Siliziumschicht aufgeraut wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass mittels der Ätzparameter von $CuCl_3$, Cu_2SO_4, H_2SO_4, HF in einer Gesamtkonzentration unter 5% für Kupfer/Silizium/Silizid eine Rauigkeit von Ra = 0,4 µm bis Ra = 3 µm eingestellt wird.



https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompendium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf - 2022-01-20

Fig. 1

Fig. 2 a)

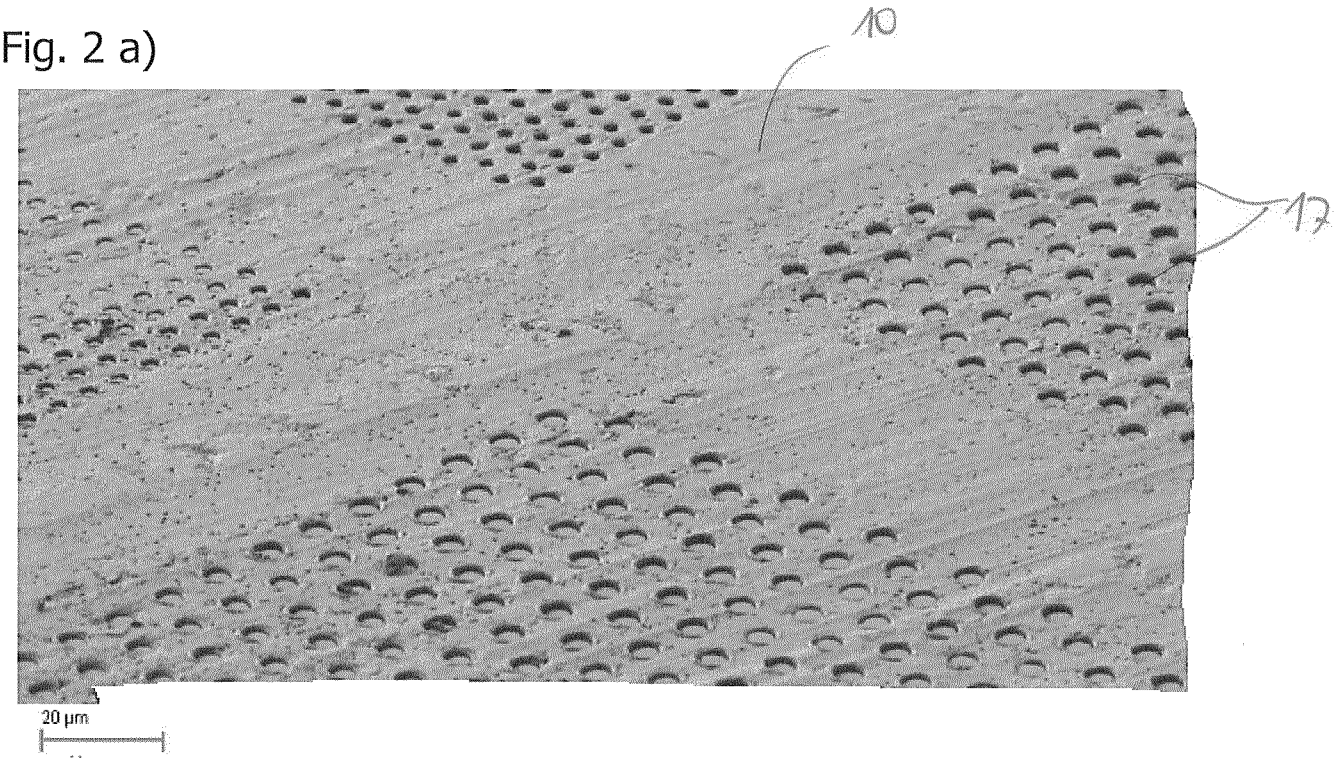


Fig. 2 b)

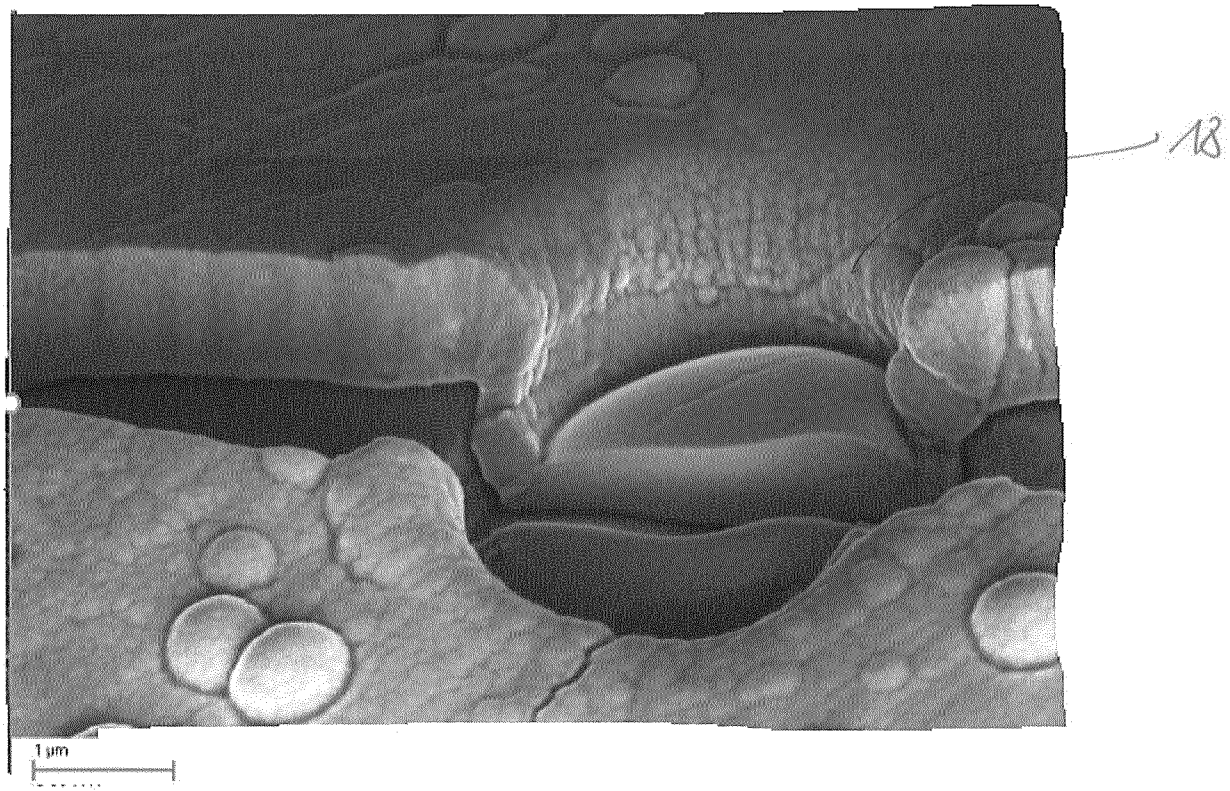
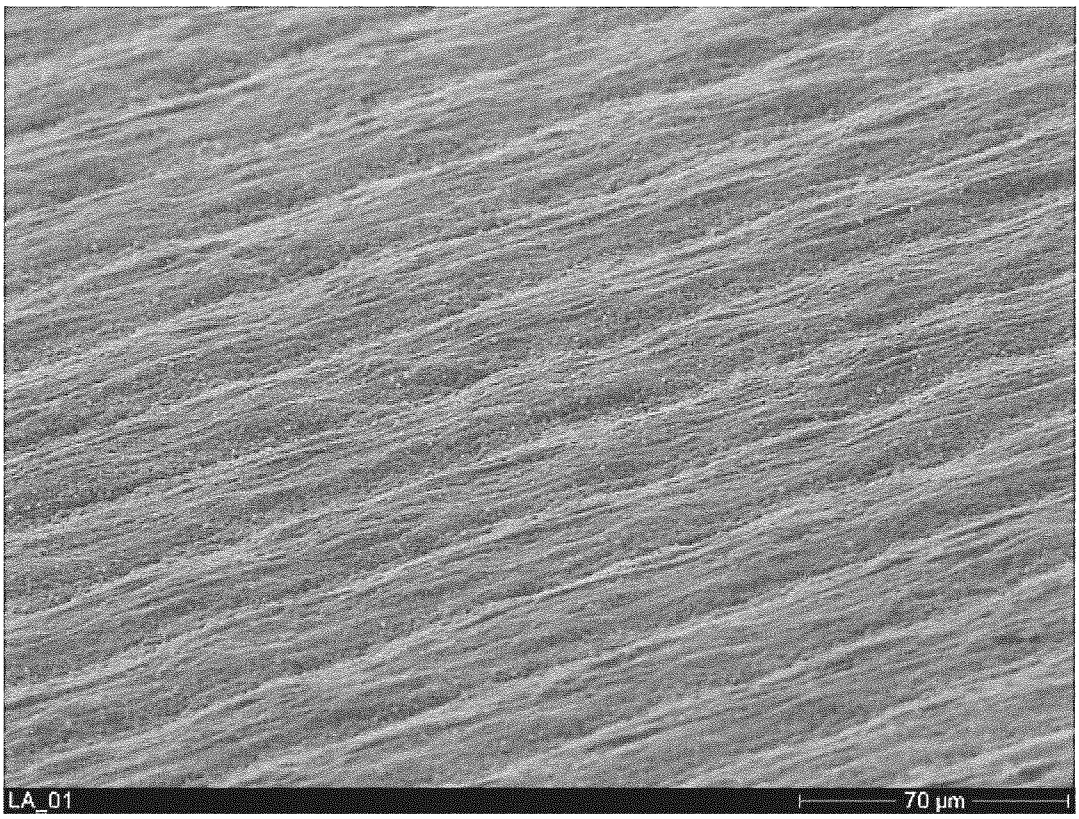


Fig. 3



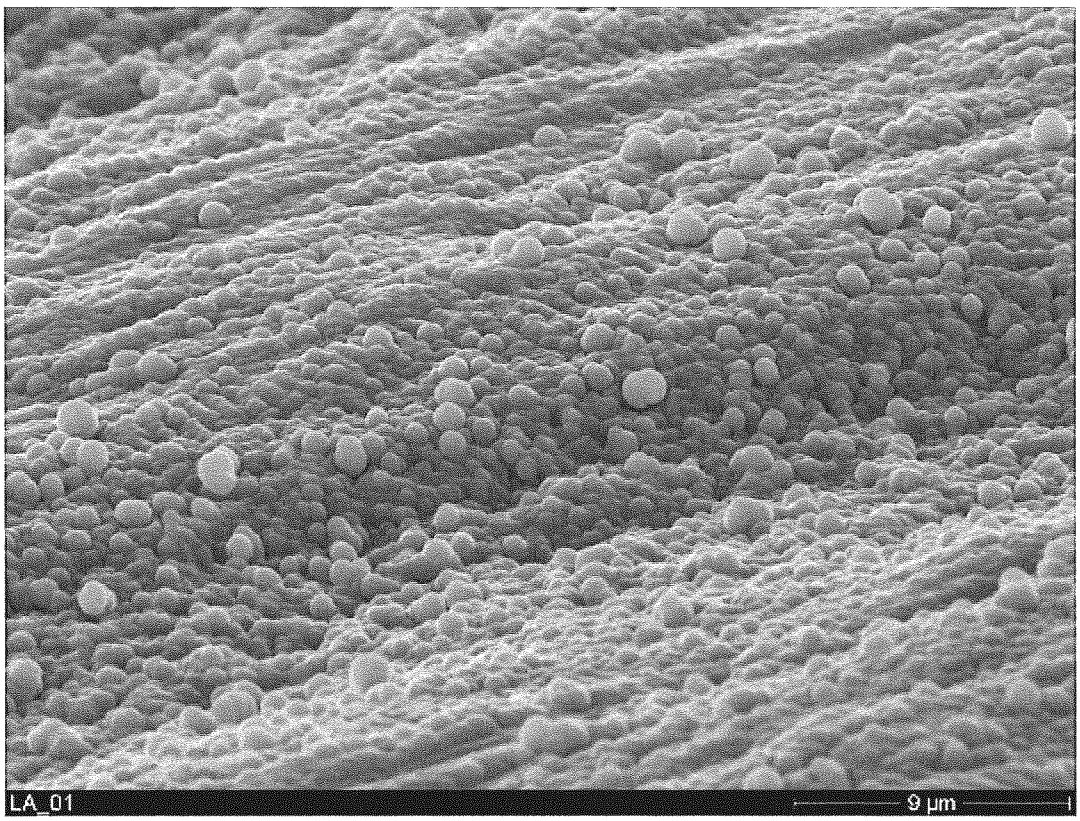


Fig. 4

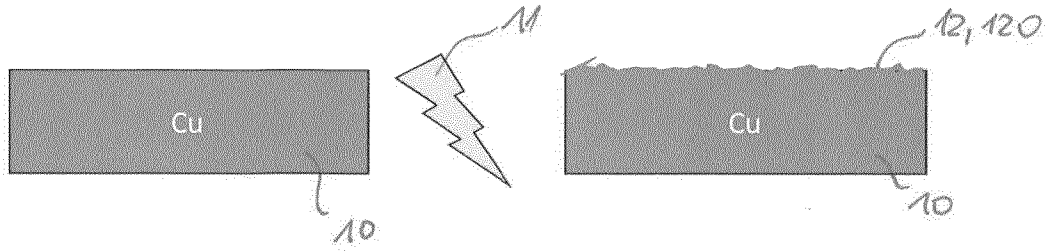

11
12, 120
Cu
Cu
10
10

Fig. 5

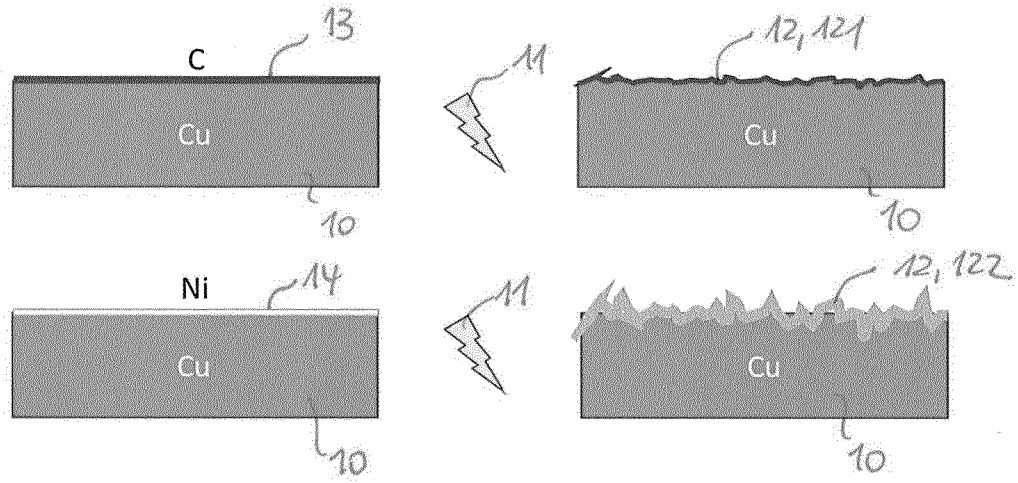
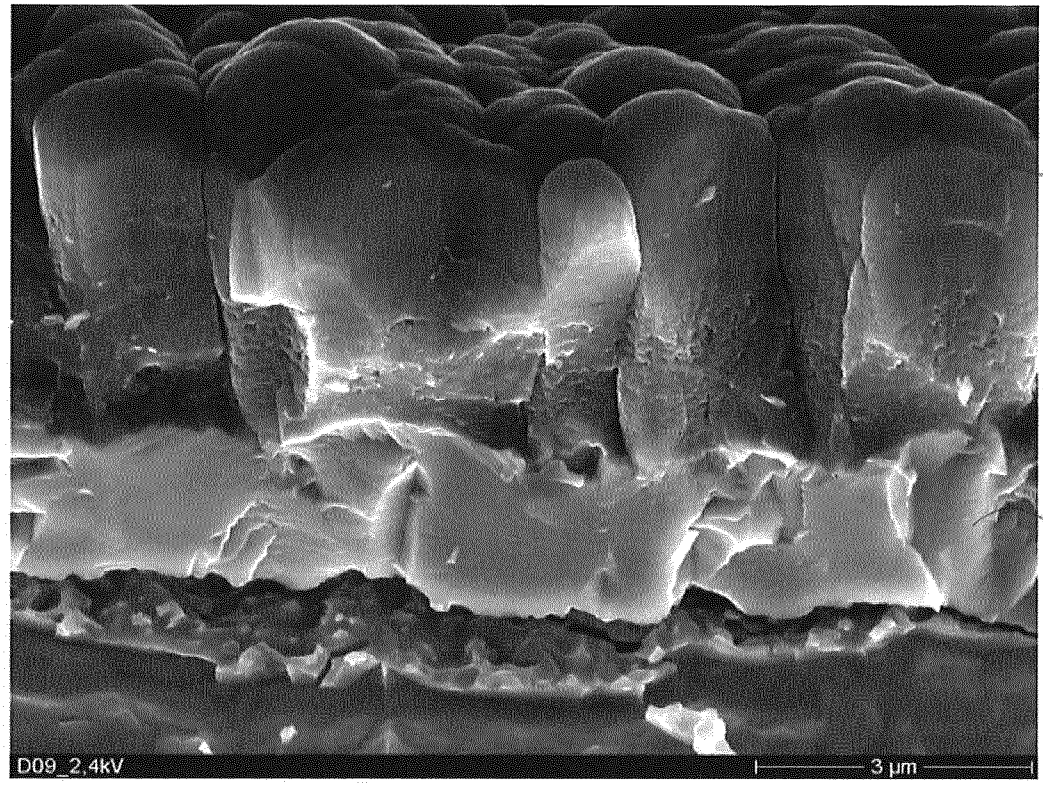

13
C
Cu
10
11
12, 121
Cu
10
14
Ni
Cu
10
11
12, 122
Cu
10

Fig. 6a



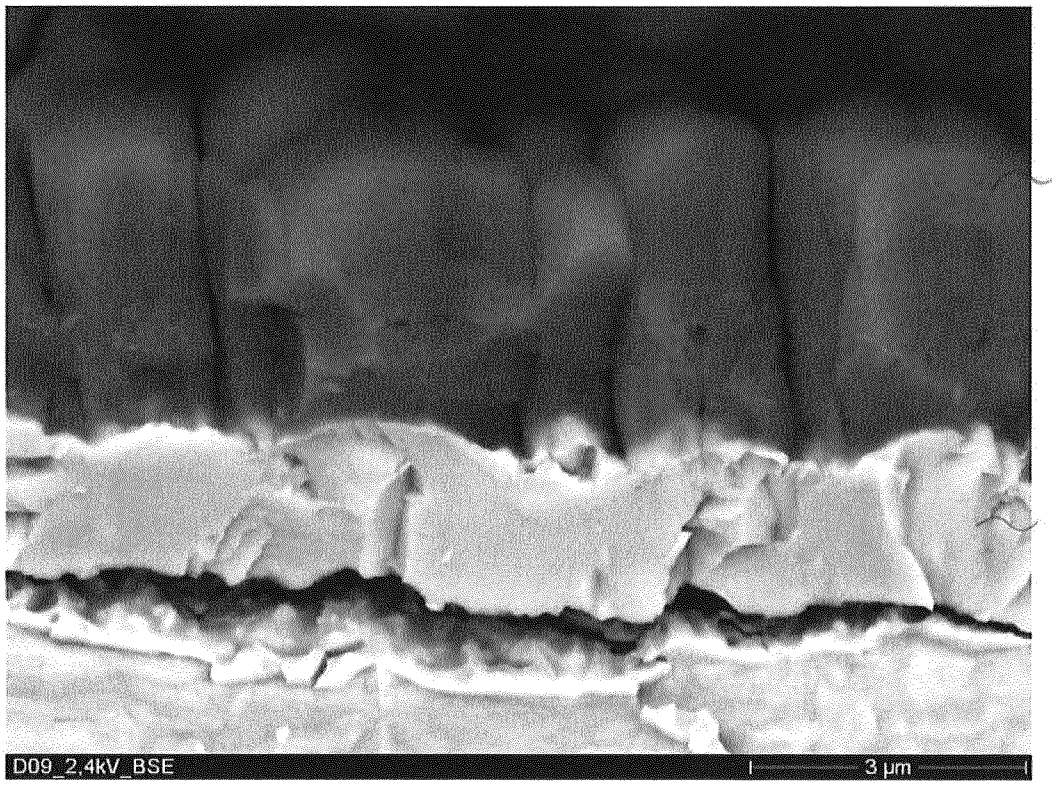
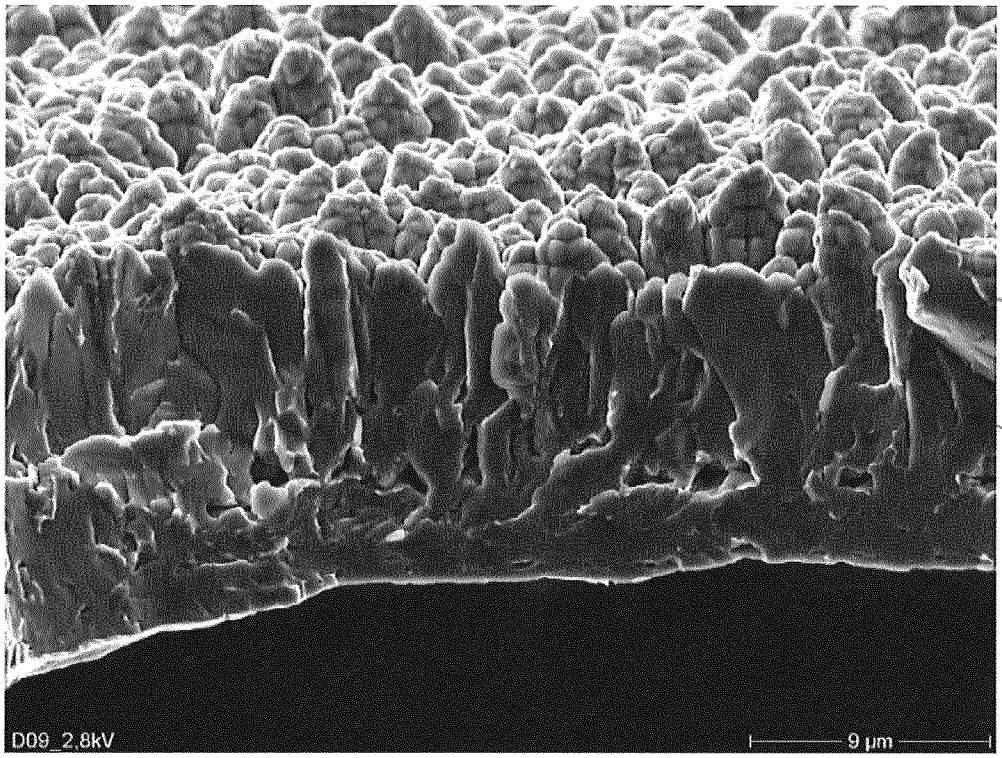
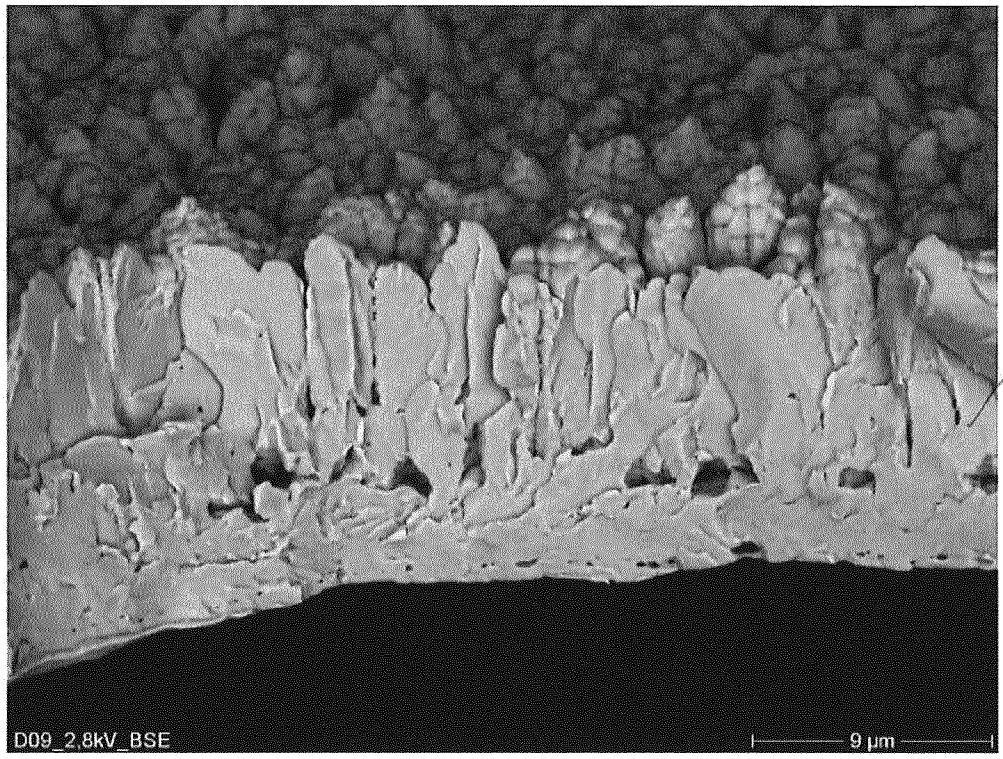


Fig. 6b





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/072294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1395(2010.01)i; ***H01M 10/0525***(2010.01)i; ***H01M 10/058***(2010.01)i; ***H01M 10/42***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014119421 A1 (HITACHI LTD [JP]) 07 August 2014 (2014-08-07) Fig. 1, 3, 11, 18 with [0120-140]	1-3,5 4,6-11
Y	US 2021057755 A1 (BREWER JOHN C [US] ET AL) 25 February 2021 (2021-02-25) [0007], [0047-52]	1-3,5
Y	DE 102016001949 A1 (HELMHOLTZ-ZENTRUM DRESDEN-ROSSENDORF E V [DE] ET AL.) 17 August 2017 (2017-08-17) paragraph [0022] - paragraph [0035]	1-3,5
T	VORBURGER T V ET AL. "Comparison of optical and stylus methods for measurement of surface texture" *THE INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED MANUFACTURING TECHNOLOGY, SPRINGER, BERLIN, DE,* Vol. 33, No. 1-2, 07 February 2007 (2007-02-07), pages 110-118 DOI: 10.1007/S00170-007-0953-8 ISSN: 1433-3015, XP019511392 the whole document	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 November 2022	**25 November 2022**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Radeck, Stephanie** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/072294

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2014119421 A1	07 August 2014	JP 2014145105 A	14 August 2014
		WO 2014119421 A1	07 August 2014
US 2021057755 A1	25 February 2021	NONE	
DE 102016001949 A1	17 August 2017	CN 108701808 A	23 October 2018
		DE 102016001949 A1	17 August 2017
		EP 3417498 A1	26 December 2018
		ES 2895085 T3	17 February 2022
		PL 3417498 T3	21 February 2022
		US 2020395608 A1	17 December 2020
		US 2022223855 A1	14 July 2022
		WO 2017140581 A1	24 August 2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/072294

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M4/1395 H01M10/0525 H01M10/058 H01M10/42
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y A	WO 2014/119421 A1 (HITACHI LTD [JP]) 7. August 2014 (2014-08-07) Fig. 1, 3, 11, 18 mit [0120-140] -----	1-3,5 4,6-11
Y	US 2021/057755 A1 (BREWER JOHN C [US] ET AL) 25. Februar 2021 (2021-02-25) [0007], [0047-52] -----	1-3,5
Y	DE 10 2016 001949 A1 (HELMHOLTZ-ZENTRUM DRESDEN-ROSSENDORF E V [DE] ET AL.) 17. August 2017 (2017-08-17) Absatz [0022] - Absatz [0035] ----- -/--	1-3,5

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. November 2022	25/11/2022

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Radeck, Stephanie

6

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/072294

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	VORBURGER T V ET AL: "Comparison of optical and stylus methods for measurement of surface texture", THE INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED MANUFACTURING TECHNOLOGY, SPRINGER, BERLIN, DE, Bd. 33, Nr. 1-2, 7. Februar 2007 (2007-02-07), Seiten 110-118, XP019511392, ISSN: 1433-3015, DOI: 10.1007/S00170-007-0953-8 das ganze Dokument	

6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/072294

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014119421 A1	07-08-2014	JP 2014145105 A	14-08-2014
		WO 2014119421 A1	07-08-2014
US 2021057755 A1	25-02-2021	KEINE	
DE 102016001949 A1	17-08-2017	CN 108701808 A	23-10-2018
		DE 102016001949 A1	17-08-2017
		EP 3417498 A1	26-12-2018
		ES 2895085 T3	17-02-2022
		PL 3417498 T3	21-02-2022
		US 2020395608 A1	17-12-2020
		US 2022223855 A1	14-07-2022
		WO 2017140581 A1	24-08-2017