

(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)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/017010 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 4/1395 (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/072295

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2021 120 615.4
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
Kreischau (DE). **KRAUSE-BADER, Andreas**; Clara-Vie-
big-Str. 5, 01159 Dresden (DE).

(74) **Anwalt: ADLER, Peter**; LIPPERT STACHOW Patentan-
wälte 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SILICON ELECTRODES AS ANODES FOR LITHIUM BATTERIES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILIZIUM-ELEKTRODEN ALS ANODEN FÜR LITHIUM-
BATTERIEN

Fig. 5



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a silicon anode for lithium batteries, in which a silicon layer is deposited on a substrate, preferably copper, and is then subjected to short-term tempering. The object of the present invention is to provide a method which allows control of the proportions of silicon relative to silicide and metal, in which method a compromise should be found between the maximum proportion of pure silicon which must be available as active material for the intercalation of lithium, with at the same time a sufficient number of inactive regions to achieve stability and good electrical conductivity, and with a sufficient anode layer thickness with a high silicon content for a high capacitance. According to the invention, said object is achieved in a first approach by repeating the deposition of the silicon layer and the subsequent short-term tempering at least once.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2023/017010 A1



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, 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)

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Anode für Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise Kupfer, eine Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, das eine Kontrolle der Anteile an Silizium zu Silizid und Metall zulassen, wobei ein Kompromiss zwischen dem maximalen Anteil an reinem Silizium gefunden werden sollte, das als Aktivmaterial für die Lithiumeinlagerung zur Verfügung stehen muss, bei gleichzeitig ausreichend vielen inaktiven Bereichen, um Stabilität und eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, und bei einer ausreichenden Anoden-Schichtdicke mit einem hohen Siliziumanteil für eine hohe Kapazität, wird in einem ersten Lösungsansatz dadurch gelöst, dass die Abscheidung der Siliziumschicht und die anschließende Kurzzeittemperung mindestens einmal wiederholt wird.

Verfahren zur Herstellung von Silizium-Elektroden als Anoden für Lithium-Batterien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als Anode für Lithium-Batterien, bei dem
5 auf einem Substrat, vorzugsweise Kupfer, eine erste Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird.

Die elektrochemische Energiespeicherung ist ein wesentlicher Grundpfeiler einer weltweit angestrebten Energiewende, um
10 den fluktuierenden regenerativ erzeugten Strom zwischen zu speichern sowie für stationäre und mobile Anwendungen bereitzustellen. Um einer rohstoffbedingten Verknappung und damit einer Erhöhung der Kosten für insbesondere Sekundärbatterien entgegenzuwirken, bedarf es neben der
15 Diversifizierung der Energiespeicherkonzepte auch neuer Materialien. Diese sollten einerseits die technische Performance entsprechender Energiespeicherkonzepte verbessern (u. a. Kapazität, Energiedichte, Lebensdauer), andererseits auch die Herstellungskosten minimieren.
20 Letzteres kann insbesondere durch die Verwendung von gut verfügbaren chemischen Elementen, wie es das Silizium darstellt, für das bereits eine breite Technologiebasis besteht, gewährleistet werden.

Batterien sind elektrochemische Energiespeicher und werden
25 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 7, 9, einer im geladenen Zustand negativ geladenen Elektrode 7 und einer im geladenen Zustand positiv geladenen Elektrode 9. 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 7 und die negativ geladene Elektrode Anode 9 genannt. Die Elektroden setzen sich jeweils aus einem Stromableiter 2, 8 (auch Kollektor genannt) und einem darauf aufgetragenen Aktivmaterial zusammen. Zwischen den Elektroden befinden sich zum einen der ionenleitende Elektrolyt 4, der den notwendigen Ladungsaustausch ermöglicht, und der Separator 5, der die elektrische Trennung der Elektroden gewährleistet.

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

Übergangsmetalloxide mit Cobalt (Co), Mangan (Mn) und Nickel (Ni) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) sind dabei die gängigsten

Verbindungen. Die aufgebrachte Metalloxidschicht dient bei der Entladung der Zelle zur Einlagerung der Lithium-Ionen.

Die Anode der Li-Ionen-Zelle kann aus einer Kupferfolie als Kollektor und einer Schicht aus Kohlenstoff als

5 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
10 reduziert und in die Graphitschichten eingelagert.

In Aufbauten für Lithium-Ionen-Batterien liefert typischerweise die Kathode die Lithiumatome zum Laden und Entladen in der Anode, die Batteriekapazität ist daher limitiert durch die Kathodenkapazität. Wie bereits erwähnt,
15 sind typische bisher verwendete Kathodenmaterialien z. B. $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ und LiFePO_4 . Aufgrund des Aufbaus der Kathode durch Lithium-Metalloxide ist eine Steigerung der Kapazität nur unwesentlich möglich.

Es ist auch bekannt, bei Li-Batterie-Anoden anstelle
20 Kohlenstoff Silizium zu verwenden. Silizium als Anodenmaterial weist eine hohe Speicherkapazität von 3579 mAh/g bei Raumtemperatur gegenüber den herkömmlichen kohlenstoffartigen Materialien, wie z. B. Graphit mit einer Speicherkapazität von 372 mAh/g, auf. Herausforderungen bei
25 der Nutzung von Silizium als Anodenmaterial ergeben sich jedoch hinsichtlich der zum Teil erheblichen Volumenänderung (Volumenkontraktion und -expansion) der Wirtsmatrix während der Einlagerung und der Auslagerung der mobilen Ionenspezies bei Aufladung und Entladung entsprechender Energiespeicher.
30 Die Volumenänderung liegt für Graphit bei ca. 10%, für

Silizium dagegen bei ca. 400%. Die Volumenänderung des Anodenmaterials bei Verwendung von Silizium führt zu inneren Spannungen, Rissbildung, Pulverisierung des aktiven Materials der Wirtsmatrix (Silizium) und schließlich zur
5 kompletten Zerstörung der Anode.

Um die Volumenänderung zu verringern, nutzen bisher bekannte Verfahren zur Herstellung von Batterien nanostrukturierte kohlenstoff- bzw. siliziumbasierte Nanopartikel oder Nanodrähte als Anodenmaterialien in aufladbaren Lithium-
10 Batterien. Der größte Vorteil solcher Nanomaterialien ist neben der Erhöhung der Geschwindigkeit der Einlagerung und der Auslagerung des Lithiums auch der Oberflächeneffekt. Darunter ist zu verstehen, dass sich bei einer großen Oberfläche die Kontaktfläche für den Elektrolyten und den
15 damit verbundenen Fluss von Li^+ -Ionen (Leerstellen) durch die Grenzfläche vergrößert, wie in der Druckschrift M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyen, Y. H. Leeac and D. Pribat: Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review, Journal of Materials Chemistry A (a review), 1, 9566 (2013)
20 beschrieben ist. Vor allem siliziumbasierte Nanopartikel und Nanodrähte weisen stabilere Silizium- Strukturen in Bezug auf die Volumenänderung des Siliziums nach der Einlagerung des Lithiums bis zu einer bestimmten Si-Strukturgröße auf, wie in der Druckschrift M. Green, E. Fielder, B. Scrosati,
25 M. Wachtler and J. S. Moreno: Structured Silicon anodes for lithium battery applications, Electrochem. Solid- State Lett, 6, A75-A79 (2003) beschrieben ist. Als strukturelle Grenze wird $1\mu\text{m}$ für amorphes und 100nm für kristallines Silizium angesehen, damit eine gleichmäßige Volumenänderung
30 erfolgen kann.

Somit kann die Volumenexpansion im Anodenmaterial zum einen

durch den freien Raum zwischen den Nanostrukturen aufgefangen werden, zum anderen erleichtert die Verkleinerung der Strukturen die Phasenübergänge bei der Legierungsbildung, was zu einer Leistungssteigerung des Anodenmaterials führt.

Die Nutzung der siliziumbasierten Nanopartikel und Nanodrähte ist jedoch sehr aufwendig. Die Si-Nanostrukturen werden sowohl durch physikalische und chemische Verfahren hergestellt, inklusive mit Mahlen in Kugelmøhlen (Ball milling), Sputterabscheidung, PVD/CVD Verfahren, chemische bzw. elektrochemisches Ätzen und Reduktion von SiO_2 (Feng, K. et al. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. Small 14, 1702737 (2018)). Anschließend werden nach dem Stand der Technik die hergestellten Nanostrukturen mit leitfähigem Kohlenstoff und Binder vermischt und großtechnisch auf einen Kupfer-Stromkollektor mittels Kalandrieren und Trocknen zum Anodenbau aufgebracht. Der Nachteil dieser Verfahren ist, dass sich im Batteriebetrieb die Nanostrukturen voneinander trennen und damit die Anode an Kapazität verliert. Ein weiterer Nachteil ist die große Oberfläche der Nanostrukturen, die zu einem hohen Verbrauch an Elektrolyt durch Bildung einer SEI (Solid electrolyte interphase) und dem Austrocknen der Batterie führt.

In der WO 2017/140581 A1 ist daher ein Verfahren zur Herstellung von auf Silizium basierenden Anoden für Sekundärbatterien beschrieben, welches diese Nachteile nicht aufweist. Bei diesem Verfahren wird auf einem Metallsubstrat, das als integrierter Stromableiter dient, eine Silizium-Schicht abgeschieden und anschließend einer Blitzlampentemperung unterzogen. In der Regel wird ein

Blitzlampenprozess verwendet, um schnell und lokal Silizium zu schmelzen und zu kristallisieren, z. B. in der Halbleiterindustrie und für Solarzellen. Das ist aber nicht das Ziel des in der WO 2017/140581 A1 beschriebenen Verfahrens. Vielmehr wird die Blitzlampentemperatur folgendermaßen eingesetzt: Im Allgemeinen kann eine Kristallisation des Siliziums erst bei ca. 700 °C herbeigeführt werden. Diese Temperatur wird mit einer Blitzlampentemperatur für eine kurze Zeit an der Oberfläche erreicht, wobei das restliche Substrat deutlich kühler bleibt. Schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen, ab ca. 200°C, findet auf der Oberfläche und entlang der Korngrenzen des Metallsubstrates eine Diffusion statt, da an der Grenzfläche zu einem Metall die kovalente Bindung der Si-Atome abgeschwächt ist. Dies wurde bei mehreren Metall-/Halbleitersystemen (z. B. Au/a-Si und Ag/a-Si) bereits gezeigt und hat sich als energetisch begünstigt erwiesen, wie in der Druckschrift Z. M. Wang, J. Y. Wang, L. P. H. Jeurgens, E. J. Mittemeijer: Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy Systems: Experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers, Physical Review B 77, 045424 (2008) beschrieben ist. Darüber hinaus kann eine Kristallisation des Siliziums durch das Einbringen von Metall bei vergleichsweise niedriger Temperatur erzielt werden. Man spricht dabei von einer metall-induzierten Kristallisation. Sehr stark vereinfacht, kann das kristalline Wachstum nach Unterschreiten der Schmelztemperatur einsetzen, dies kann als Kriterium für die Phasenumwandlung genutzt werden. Mit dem in der WO 2017/140581 A1 beschriebenen Verfahren lassen sich mehrphasige Silizium-Metall-Strukturen herstellen, die die durch Delithiierung und Lithiierung herbeigerufene

Volumenänderung abfedern und für eine Stabilisierung des gesamten Materialverbundes sorgen. Unter der Lithiierung wird die Einlagerung der Lithium-Ionen im Wirtsmaterial, z. B. des Siliziums oder des Graphits verstanden.

- 5 Die mit dem aus der WO 2017/140581 A1 bekannten Verfahren herstellbaren Si-Anoden sind ein Gemisch aus Silizium, reinen Metallen und Siliziden, falls nur eine Kupfer-Folie als Substrat verwendet und auf dem eine Siliziumschicht abgeschieden wird, d. h. es entsteht ein Gefüge aus Kupfer,
- 10 Kupfersilizid und Silizium. Die Vorteile derart hergestellter Si-Anoden gegenüber Si-Anoden aus Nanopartikeln oder -drähten sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit gegenüber reinem Silizium und auch konventionellem Graphit, da Silizide eine ca. zwei
- 15 Größenordnungen bessere elektrische Leitfähigkeit als Graphit aufweisen. Des Weiteren wird eine sehr gute Anhaftung zwischen der Si-Schicht als Aktivmaterial und dem Kupfersubstrat erreicht, wobei das Kupfer aus einer Kupferfolie in die abgeschiedene Si-Schicht durch die
- 20 Blitzlampentemperatur diffundiert. Aufgrund der aktiven Bereiche für die Lithiumeinlagerung, die durch das reine Silizium gebildet werden und den inaktiven Bereichen, die durch die Silizide / Metalle in der Matrix gebildet werden, wird die bekannte nachteilige Volumenexpansion beim Laden
- 25 kompensiert. Vorteilhaft ist auch, dass durch den Lagenaufbau nur eine geringe Fläche eine Grenzschicht zum Elektrolyten bildet, wobei durch die geringe Oberfläche weniger Elektrolytzersetzung als bei nanostrukturiertem Aktivmaterial auftritt. Als Aktivmaterial wird die
- 30 Siliziumschicht bezeichnet.

Ein Nachteil des in der WO 2017/140581 A1 beschriebenen

Verfahrens liegt aber darin, dass infolge der Blitzlampentemperung die Si-Schicht unkontrolliert zu Kupfersilizid reagiert, wobei die Umwandlungsreaktion immer an der Grenzfläche Cu-Si-Schicht beginnt. Als Resultat der Reaktion verbleibt entweder kein Silizium als Aktivmaterial für die Einlagerung des Lithiums oder wenn der Energieeintrag so gering ist, findet keine ausreichende Reaktion statt und die Schicht ist im Batteriebetrieb nicht hinreichend stabil und führt somit zu einem Kapazitätsverlust der Batterie. Für eine ausreichende Zielkapazität bei der Herstellung der Lithium-Batterie sind ausreichend dicke Si-Schichten ($10\mu\text{m}$ entspricht etwa $4\text{mAh}/\text{cm}^2$) notwendig. Wird die Umwandlungsreaktion $\text{Cu} + \text{Si}$ zu Kupfersilizid durch ein Temperverfahren, auch durch die Blitzlampentemperung, unkontrolliert in Gang gesetzt, würde dabei das gesamte Kupfersubstrat, z. B. eine Kupferfolie, mit dem Silizium vollständig zu Kupfersilizid reagieren und mit dem Verlust des Stromkollektors der Lithium-Batterie einhergehen.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, das eine Kontrolle der Anteile an Silizium zu Silizid und Metall zulässt. Dabei sollte ein Kompromiss gefunden werden zwischen dem maximalen Anteil an reinem Silizium, im besten Fall amorph oder nano-kristallin, das als Aktivmaterial für die Lithiumeinlagerung zur Verfügung stehen muss, bei gleichzeitig ausreichend vielen inaktiven Bereichen, um Stabilität und eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, und bei einer ausreichenden Anoden-Schichtdicke mit einem hohen Siliziumanteil für eine hohe Kapazität.

Außerdem sollte das Verfahren eine Kontrolle der jeweils

gebildeten Metallphase, z. B. Cu_5Si anstelle von Cu_3Si , erlauben.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 gelöst. Bei dem Verfahren zur Herstellung einer
5 Silizium-Elektrode als Anode für Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise Kupfer, eine erste Siliziumschicht abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, wird die Abscheidung einer weiteren Siliziumschicht und die anschließende
10 Kurzzeittemperung mindestens einmal wiederholt.

Unter einer Kurzzeittemperung wird insbesondere die Blitzlampentemperung und / oder die Lasertemperung verstanden. Die Blitzlampentemperung erfolgt mit einer Pulsdauer bzw. Temperungszeit im Bereich von 0,3 bis 20 ms
15 und einer Pulsenergie im Bereich von 0,3 bis 100 J/cm². Bei der Lasertemperung 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/cm² zu erzeugen. Die in der Kurzzeittemperung
20 erreichten Heizrampen liegen im für den im Verfahren notwendigen Bereich von 10⁴-10⁷ K/s. Die Blitzlampentemperung nutzt hierfür ein Spektrum im sichtbaren Wellenlängenbereich, wohingegen in der Lasertemperung diskrete Wellenlängen im Bereich des
25 infraroten (IR)- bis ultravioletten (UV)-Spektrums verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Abscheidung einer weiteren Siliziumschicht und die anschließende Kurzzeittemperung
30 zweimal oder häufiger wiederholt. Damit lassen sich

Schichtdicken von mehreren Mikrometern, bevorzugt mehr als 5 µm aufbauen, ohne dass der gesamte Schichtaufbau unkontrolliert zu Kupfersilizid reagiert, was mit einem Verlust des Stromkollektors einhergehen würde.

- 5 Der Vorteil der wiederholten Si-Abscheidung und der anschließenden Kurzzeitemperung ist, dass sich mit jeder Sequenz eine stabile ("abreagierte") Schicht, d. h. Lage, mit einer abgeschlossenen Grenzfläche bildet, die als Zwischenschicht (Interface) für die nachfolgenden Lagen
- 10 fungiert. Dies sorgt dafür, dass sich der Anteil Kupfer in der Schicht reduziert, so dass bereits nach zwei bis drei Sequenzen die Kupfer-Silizium-Reaktion zu Kupfersilizid nicht vollständig abläuft und ein Gradient des Kupferanteils auftritt und reines Silizium für eine hohe Kapazität
- 15 verbleibt. Das wird dadurch erreicht, dass jede Lage der Lagenstruktur mit Grenzfläche als Diffusionsbarriere für den weiteren Schichtaufbau dient. Zusätzlich kann mit der Kurzzeitemperung jede Schicht, d. h. Lage individuell getempert werden. Die Lagenstruktur kann auch als
- 20 Schichtstapel bezeichnet und verstanden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt einen sehr einfachen Prozess dar mit dem eine sehr gute Haftung an der Grenzfläche Cu-Kollektor und Silizium sowie ein sehr guter elektrischer Übergang erreicht wird. Neben dem

25 abgeschiedenen Silizium und dem Kupfer, welches aus dem Kupfer-Kollektor stammt, ist kein zusätzliches Material erforderlich.

Die beschriebene erste Ausgestaltungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Vorprozess in

30 Kombination mit den anderen folgenden beanspruchten

Verfahrensschritten genutzt werden, da durch das Aufrauen der Oberfläche, als Beispiel eines positiven Effekts einer lagenweise getrennten Reaktion, eine gute Haftung für weitere Schichten entsteht, das Wachstum von

5 Säulenstrukturen gefördert wird, so dass eine bessere Ionenleitfähigkeit erreicht werden kann sowie der Kupferanteil für Folgeprozesse gut kontrolliert werden kann. Beispielsweise kann die erste Schicht aus 1µm Silizium bestehen, die mit dem Kupfersubstrat vollständig zu CuSi_x ,
10 zumeist Cu_3Si , reagiert. Dadurch wird eine Aufrauhung der Oberfläche und eine sehr gute Haftung zum Kupfersubstrat erreicht. Dabei wird zwar ein Teil des Kupfersubstrats verbraucht, aber durch das erfindungsgemäße Verfahren läuft die Reaktion durch die Wahl der Prozessparameter der
15 Kurzzeittemperung kontrolliert ab, ein Verlust des Stromkollektors wird verhindert. Die starke Haftung des anschließenden zu realisierenden Lagenaufbaus auf dem Kupfersubstrat kann auch durch eine mechanische Aufrauhung oder mittels eines anderen Materials als Silizium realisiert
20 werden.

Die sehr gute Haftung zum Substrat ist entscheidend, dass die anschließend aufgebrachten Multilagen nicht abreißen, wenn es durch die Lithium-Einlagerung während des Batteriebetriebs zu einer Volumenausdehnung kommt. Durch das
25 erfindungsgemäße Verfahren wird erst ein stabiler Batteriebetrieb ermöglicht.

Dies ist mit dem in der WO 2017/140581 A1 beschriebenen Verfahren nicht umsetzbar. In der WO 2017/140581 A1 wird lediglich eine Siliziumschicht abgeschieden, die einer
30 Blitzlampentemperatur unterzogen wird. Die notwendige Si-Schichtdicke von bis zu 10µm für Batterieanwendungen wird

dabei in einem Prozessschritt auf dem Substrat abgeschieden und durch die Blitzlampe getempert. Allerdings sind die so hergestellten Schichten spröde und platzen leicht ab oder reagieren vollständig mit dem Kupfer des Substrates, wodurch
5 kein speicherfähiges Silizium bestehen bleibt.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor dem Abscheiden der weiteren Siliziumschicht eine dünne Lage einer weiteren Schicht von Silizium verschiedenen Schicht aufgebracht. Diese dünne Lage
10 der weiteren Schicht kann beispielsweise Kohlenstoff, ein Metall, ein Metalloxid oder ein Metallnitrid sein, insbesondere kann die dünne Lage der weiteren Schicht aus einem der Materialien Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au), Silber (Ag), Wolfram (W) und /
15 oder Kupfer (Cu) gebildet sein. Als dünn wird eine 5 bis 200nm dicke Schicht verstanden. Die Dicke wird definiert als die Dicke, bei der die gewünschte Funktion der hinzugefügten Lage für den Fertigungsprozess, insbesondere der Kurzzeittemperung als ausreichend gilt.

20 Das Einfügen eines zusätzlichen Materials in die Lagen des Siliziumlagenaufbaus hat den Vorteil, dass das Kupfer des Kupfersubstrats nur zu einem sehr geringen Teil mit den aufgetragenen Schichten reagiert, was insbesondere für eine gute Haftung sorgt, und andererseits das Kupfer des
25 Stromkollektors, durch das Unterbinden einer Reaktion mit den weiteren abgeschiedenen Schichten, nicht abgebaut wird.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Wirkung der Kurzzeittemperung bei der Abscheidung einer weiteren von dem Substratmaterial Kupfer verschiedenen Schicht unterscheidet,
30 insbesondere auch von zusätzlich auf das Kupfersubstrat

abgeschiedenem Kupfer. Als Ursache gelten die verschiedensten chemischen Vorgänge in Verbindung mit Silizium. Dadurch können sich andere Strukturen in der erzeugten Anodenschicht bilden, z. B. Säulenstrukturen bei Nickel oder Dendrite bei Kupfer. Dendrite sind baum- oder strauchartige Kristallstrukturen. Des Weiteren können sich andere Silizide bilden, welche im Gegensatz zu Cu-Siliziden, die kein oder vernachlässigbar wenig Lithium einlagern können, auch Lithium einlagern. Die Ausnutzung der genannten Unterschiede hat den Vorteil, dass damit die Volumenausdehnung von Silizium bei Lithium Einlagerung kontrolliert werden kann. Dadurch wird die Stabilität des Batteriebetriebs deutlich erhöht.

Im Fall von Nickel als dünne Lage einer weiteren Schicht vor dem Abscheiden der weiteren Siliziumschicht bildet sich während der Kurzzeittemperung zunächst Nickel-Silizid. Wird als Kurzzeittemperung eine Blitzlampentemperung eingesetzt, wird mittels einer Blitzlichtlampe, die eine Blitzlichtdauer zwischen 0,2 ms und 20 ms und eine Energiedichte von 0.6 J/cm² und 160 J/cm² aufweisen kann, das Nickel wieder durch Kupfer substituiert und Nickel verbleibt als reines Metall in der Schicht. Da Nickelsilizid eine kleinere Dichte hat, entsteht Cu-Silizid mit kleinerer Dichte. Dies verbessert die Kompensation bei der Li-Einlagerung. Erfolgt die Kurzzeittemperung mittels eines Lasers (Lasertemperung) wird diese mit einer Temperungszeit im Bereich von 0,01 ms bis 100 ms durch das Einstellen einer Scangeschwindigkeit einer lokalen Erhitzungsstelle und einer Energiedichte im Bereich von 0,1 bis 100 J/cm² sowie einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt. Da es sich um einen Nicht-Gleichgewichtsprozess handelt, welcher nur im ms-

Bereich realisierbar ist, ist der Einsatz einer Blitzlampe oder eines Lasers erforderlich.

Die Blitzlampen bestehen bevorzugt aus Gasentladungslampen, die einen Hauptteil der Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen dem sichtbaren Bereich und dem Infrarotbereich (400 nm - 800 nm) emittieren und mit einer etwaigen Gesamtleistung von ca. 12 MW in weniger als 20 ms arbeiten und so die Probenoberflächen auf eine Temperatur von bis 2000°C gebracht werden können. Die Blitzlampenausheilung dient dazu, den metall-induzierten Schichtaustauschprozess, auch unter metall-induzierter Kristallisation bekannt, zu begünstigen.

Im Fall von Titan bildet sich Ti-Silizid, das in der richtigen Phase Li-einlagerfähig sein kann (siehe: Xu, J. et al. Preparation of TiSi_2 Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Nanomaterials 11, 2279 (2021)). Das hat den Vorteil, dass keine eindeutige Grenzfläche Li-aktiv-inaktiv existiert und dadurch ein guter elektrischer Kontakt auch während der Zyklierung existiert. Weitere Metalle wie beispielsweise Aluminium bilden keine Verbindung mit Silizium, also keine Silizide. Das hat zur Konsequenz, dass sich diese Metalle in Silizium mischen und die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Im Kurzzeittempersschritt kann sich zusätzlich die Morphologie und Härte der Silizium-Metall-Schicht verbessern gegenüber dem harten reinen Silizium.

Der Kohlenstoff dient als Diffusionsbarriere zur Verhinderung der weiteren unkontrollierten Reaktion des Kupfers aus dem Substrat/Stromkollektor mit der folgenden

Aktivschicht. Als Aktivschicht wird die weitere Siliziumschicht verstanden, in die Lithium eingelagert werden kann.

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 der gesputterte Kohlenstoff als Kupferdiffusionsbarriere einsetzbar ist und damit die Silizidbildung mindert. 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. Kohlenstoff kann auch als Schutzschicht an der Grenzfläche Silizium/Elektrolyt dienen, da es chemisch inert ist und wie bereits erwähnt eine gute Li⁺-Ionenleitfähigkeit besitzt.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die weitere Siliziumschicht vor der Kurzzeittemperung eine Metallschicht abgeschieden. Zusätzlich zu den bisher erwähnten Eigenschaften gibt es bei dieser erfindungsgemäßen Variante die Möglichkeit, dass durch die Reaktion mit dem Metall eine Aufräuhung der Oberfläche der Aktivschicht erfolgt. Dies kann die Ionenleitfähigkeit bzw. die Grenzschicht Elektrolyt-Aktivmaterial verbessern.

Die Abscheidung einer zusätzlichen Metallschicht auf der Siliziumschicht hat somit den Vorteil, dass die Silizid-Bildungsreaktion an der Grenzfläche zur Kupferfolie und

zusätzlich an der Grenzfläche der oben aufgetragenen Metallschicht stattfindet. Damit ist eine gute Haftung zwischen Kupferfolie und Siliziumschicht weiter gewährleistet und gleichzeitig wird die Reaktion von Cu und Si zu Kupfersilizid durch die Metallschicht auf der Oberseite kontrolliert. Eine Metallschicht kann die Oberflächenleitfähigkeit verbessern. Wichtig für schnelle Lade-/Entladevorgänge ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Batterie, sowie dass die Li⁺ Ionen gut in die Schichten eindringen können. Daher müssen alle Schichten und Grenzflächen möglichst leitfähig sein. Beispielsweise kann Si dotiert sehr leitfähig sein, aber mit dem Elektrolyten bzw. mit Abbauprodukten reagieren, so dass sich SiO₂ (sehr guter Isolator) oder sogar Li₄SiO₄ (Li-Silikat) bilden. Li-Silikat ist ein sehr guter Isolator und es entstehen Verluste an Li durch feste Bindung. Daher muss das im Gesamtkonstrukt der Anode verhindert werden, durch z. B. nicht geschlossene/poröse Oberflächen, leitfähige Grenzflächen, lösliche/weiche Schutzschichten. Durch eine zusätzliche Metallschicht an der Grenzfläche kann genau dies verhindert werden.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Metallschicht aus einem der Materialien Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au), Silber (Ag) und / oder Wolfram (W) gebildet. Die Vorteile sind die oben benannten.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor dem Abscheiden der ersten Siliziumschicht auf dem Kupfersubstrat eine von Silizium verschiedene Schicht, vorzugsweise Nickel (Ni) und / oder Kupfer (Cu) abgeschieden. Das hat zum einen den Vorteil,

dass mittels der Kurzzeitemperung eingestellt werden kann, wie weit die Schicht reagieren soll und zum anderen wird kein Kupfer des Stromkollektors zur Bildung des Kupfersilizids verwendet, sondern die Metallsilizid-Bildung erfolgt kontrolliert zwischen der aufgetragenen Metallschicht, wie z. B. Nickel oder Kupfer und der dann abgeschiedenen ersten Siliziumschicht.

Die Erfindung soll nachfolgend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

10 Die Zeichnungen zeigen

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

Fig. 2 Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Silizium-Anode für eine Lithium-Ionen-Batterie:
15 a) wiederholte Beschichtung des Cu-Substrats mit Silizium und anschließender Kurzzeitemperung; b) Abscheidung einer dünnen Metallschicht zwischen dem Cu-Substrat und der Si-Schicht;

20 Fig. 3 Ein Multilagenaufbau hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Stabilisierung des Si-Schichtsystems: a) REM-SE-Aufnahme, b) REM-BSE-Aufnahme;

Fig. 4 Aufnahme eines Multilagenaufbaus gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren a) vor dem Batteriebetrieb, b) nach 200 Zyklen Batteriebetrieb;
25

Fig. 5 Weitere Aufnahme eines Multilagenaufbaus gemäß dem

erfindungsgemäßen Verfahren.

Figur 2a zeigt die erfindungsgemäßen Schritte einer ersten Verfahrensvariante in einem Ablaufdiagramm. Ein Substrat, welches gleichzeitig als Stromkollektor dient, erfährt unter Vakuumbedingungen in einer Plasmaatmosphäre eine Vorreinigung. Anschließend erfolgt der Silizium-Lagenaufbau mittels physikalischer Gasphasenabscheidung, z. B. Sputtern oder Verdampfen. Dabei wird sequentiell eine Si-Schicht 10 aufgebracht, wobei die Lagen durch eine Kurzzeittemperatur 11, z. B. Blitzlampentemperatur stabilisiert werden. Der Vorteil der wiederholten Si-Abscheidung 12 und anschließenden Kurzzeittemperatur ist, dass sich mit jeder Sequenz eine stabile ("abreagierte") Schicht mit einer abgeschlossenen Grenzfläche bildet, die als Zwischenschicht (Interface) für die nachfolgenden Lagen fungiert.

Figur 2b zeigt die erfindungsgemäßen Schritte einer zweiten Verfahrensvariante in einem Ablaufdiagramm. Ein Substrat, welches gleichzeitig als Stromkollektor dient, erfährt unter Vakuumbedingungen in einer Plasmaatmosphäre eine Vorreinigung. Anschließend erfolgt der Silizium-Lagenaufbau mittels physikalischer Gasphasenabscheidung, z. B. Sputtern und / oder Verdampfen und das Aufbringen einer dünnen Lage einer weiteren von Silizium verschiedenen Schicht. Dabei wird zunächst eine Si-Schicht 10 und eine dünne Lage eines anderen Materials 13, z. B. Kohlenstoff, ein Metall, ein Metalloxid oder ein Metallnitrid oder Kupfer entweder auf die erste Silizium Schicht oder einer weiteren Siliziumschicht aufgebracht, wobei die Lagen durch eine Kurzzeittemperatur 11 stabilisiert werden. Der Vorteil der wiederholten Si-Abscheidung 12 und zusätzlichen weiteren Schicht sowie die anschließende Kurzzeittemperatur ist, dass

sich z. B. im Fall von Titan Ti-Silizid bildet, das in der richtigen Phase Li-einlagerfähig sein kann. Das hat den Vorteil, dass keine eindeutige Grenzfläche Li-aktiv-inaktiv existiert und dadurch ein guter elektrischer Kontakt auch während des Batteriebetriebs existiert. Weitere Metalle wie beispielsweise Aluminium bilden keine Verbindung mit Silizium, also keine Silizide. Das hat zur Konsequenz, dass sich diese Metalle in Silizium mischen und die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Im Temperschnitt kann sich zusätzlich die Morphologie und Härte der Silizium-Metall-Schicht verbessern gegenüber dem harten reinen Silizium.

Der Vorteil der wiederholten Si-Abscheidung und die anschließende Kurzzeittemperung ist, dass sich mit jeder Sequenz der Anteil Kupfer in der Schicht reduziert, so dass bereits nach zwei bis drei Sequenzen die Kupfer-Silizium-Reaktion zu Kupfersilizid nicht vollständig abläuft und reines Silizium verbleibt. Das wird dadurch erreicht, dass jeder Schichtstapel mit Grenzfläche als Diffusionsbarriere für den weiteren Schichtaufbau dient. Zusätzlich kann mit der Kurzzeittemperung jede Schicht individuell getempert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt einen sehr einfachen Prozess dar mit dem eine sehr gute Haftung an der Grenzfläche Cu-Kollektor und Silizium sowie ein sehr guter elektrischer Übergang erreicht wird. Neben dem abgeschiedenen Silizium und dem Kupfer, welches aus dem Kupfer-Kollektor stammt, ist kein zusätzliches Material erforderlich. Damit kann die Batteriekapazität gegenüber Lithium-Batterien, die mittels eines herkömmlichen Verfahrens hergestellt wurden, weiter gesteigert werden. Die Abscheidung einer weiteren Siliziumschicht mit

anschließender Kurzzeittemperung kann als Vorprozess in Kombination mit der Abscheidung einer dünnen Lage einer weiteren Schicht für den Siliziumlagenaufbau genutzt werden, da durch das Aufräumen der Oberfläche eine gute Haftung für
5 weitere Schichten entsteht, das Wachstum von Säulenstrukturen gefördert wird, so dass eine bessere Ionenleitfähigkeit erreicht werden kann sowie der Kupferanteil für Folgeprozesse gut kontrolliert werden kann.

Figur 3 zeigt zwei Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen
10 eines Multilagenaufbaus, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Figur 3a zeigt eine REM-SE-Aufnahme (SE-Sekundärelektronen), wobei auf dem Kupfersubstrat 14 eine beispielsweise 1µm dicke Siliziumschicht aufgebracht wurde, die sich durch die
15 Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung mit dem Kupfersubstrat zu einer dünnen rauen nichtaktiven Schicht aus vollständig abreagiertem CuSi_x als Klebeschicht 15 ausgebildet hat, auf der eine Aktivschicht abgeschieden wurde, die durch einen Multilagenaufbau 16 gebildet wird,
20 wobei abwechselnd Silizium 17 und Kupfer 18 abgeschieden wurde und die einzelnen Lagen mittels der Kurzzeittemperung stabilisiert wurden. Die Kupferschichten erhöhen signifikant die Haftung des Lagenaufbaus. Die Kupferschichten sind in der REM-BSE-Aufnahme (BSE- backscattered electrons) in Figur
25 3b als helle Streifen erkennbar. Die Schichtdicke der Aktivschicht (Multilagenaufbau 16) kann beispielsweise 6µm betragen. Dies entspricht bei 2000mAh/g einer Kapazität von 2,4 mAh/cm². Die Funktion der Klebeschicht 15 kann auch durch eine mechanische Aufräumung der Oberfläche oder
30 mittels eines anderen Materials als Silizium realisiert werden.

Figur 4a zeigt die Aufnahme eines Multilagenaufbaus 16 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren vor dem Batteriebetrieb und Figur 4b den gleichen Multilagenaufbau 16 nach 200 Zyklen Batteriebetrieb. Auf einem Kupfersubstrat 14 wurde als

5 Klebeschicht 15 Kupfersilizid, das sich aus einer abgeschiedenen Siliziumschicht und dem Kupfer des Kupfersubstrats durch eine Kurzzeittemperung, insbesondere Blitzlampentemperung gebildet hat, aufgebracht, die eine Aufrauhung des Substrates bewirkt. Darauf wurde ein

10 Multilagenaufbau 16 aus drei Lagen Silizium 17 und zwei Lagen Kupfer 18 abgeschieden, wobei jede Zwischenschicht (Si und Cu) mittels einer Kurzzeittemperung stabilisiert wird. Gegebenenfalls ist eine Kurzzeittemperung auch nur aller zwei (oder mehr) Silizium-Lagen notwendig. Beispielsweise

15 wird in einem ersten Schritt ein Multilagenaufbau aus Si-Cu-Si abgeschieden, der einer Kurzzeittemperung unterzogen wird, anschließend werden weitere Lagen aus Cu und Si abgeschieden, die wiederum einer Kurzzeittemperung unterzogen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist sehr

20 variabel. Je seltener geblitzt/gelasert und dementsprechend mehr Energie eingespart wird, desto kostengünstiger ist der Gesamtprozess. Auch nach 200 Zyklen Batteriebetrieb bleibt der Multilagenaufbau 16 erhalten und ist erkennbar. Die Oberfläche ist glatt und stabil. Mit dem erfindungsgemäßen

25 Verfahren kann eine 10µm dicke stabile Aktivschicht für die Anode hergestellt werden, wobei dies einer Batteriezellenkapazität bei 2000mAh/g von 4mAh/cm² entspricht.

Figur 5 zeigt eine weitere Multilagenstruktur 16, die mit

30 dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Deutlich erkennbar sind das Kupfersubstrat 14, die CuSi_x Klebeschicht

15, eine nicht erkennbare 5nm dicke Kohlestoffschicht, sowie
fünf Lagen aus Silizium 17, die sich mit Lagen aus Kupfer 18
abwechseln. Die Dicke jeder neu aufgetragenen Kupferlage 18
erhöht sich nach oben. Die Kurzzeittemperung erfolgte mit
5 einer Pulsdauer von 1ms, wobei insgesamt drei Blitze nach
der 0., 3. sowie 5. Lage mit variabler Energie durchgeführt
wurden. In der untersten Lage erfolgte durch den
Energieeintrag der Kurzzeittemperung eine vollständige
Reaktion von Cu und Si zu CuSi_x , in den oberen Lagen wurde
10 der Energieeintrag so gewählt, dass eine ausreichende
partielle Reaktion von Cu mit Si zu CuSi_x stattfindet.

**Verfahren zur Herstellung von Silizium-Elektroden als Anoden
für Lithium-Batterien**

Bezugszeichenliste

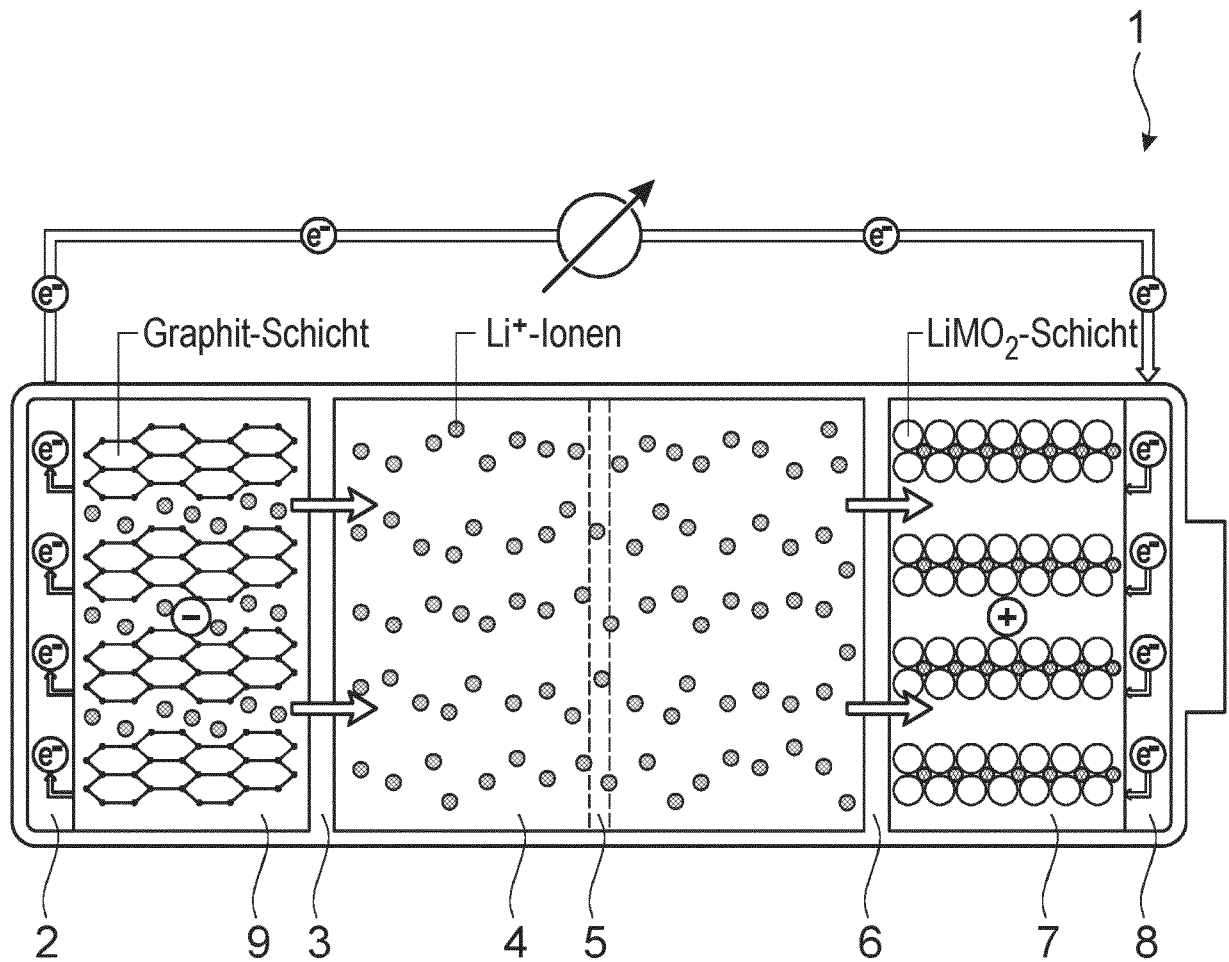
	1	Lithium-Ionen-Batterie
5	2	Kollektor auf Anoden-Seite
	3	SEI-Solid-Electrolyte-Interphase
	4	Elektrolyt
	5	Separator
	6	Leitende Zwischenphase, CEI Cathode-Electrolyte
10		Interphase
	7	Kathode, positive Elektrode
	8	Kollektor auf Kathodenseite
	9	Anode, negative Elektrode
	10	Sputtern der Si-Schicht
15	11	Kurzzeittemperung, z. B. Blitzlampentemperung oder Lasertemperung
	12	Wiederholung der Prozessschritte
	13	Sputtern eines zusätzlichen Materials
	14	Kupfersubstrat
20	15	Klebeschicht
	16	Multilagenaufbau
	17	Siliziumlage, weitere Siliziumlage
	18	Kupferlage
	19	Weitere Lage
25	20	Metallschicht

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Silizium-Elektrode als
5 Anode für Lithium-Batterien, bei dem auf einem Substrat, vorzugsweise Kupfer (14), eine erste Siliziumschicht (17) abgeschieden wird, die anschließend einer Kurzzeittemperung (11) unterzogen wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die
10 Abscheidung einer weiteren Siliziumschicht (17) und die anschließende Kurzzeittemperung (11) mindestens einmal wiederholt 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 die Abscheidung einer
15 weiteren Siliziumschicht (17) und die anschließende Kurzzeittemperung (11) zweimal oder mehr als zweimal wiederholt 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 vor dem Abscheiden der
20 weiteren Siliziumschicht (17) eine dünne Lage einer weiteren Schicht (19) aufgebracht wird, wobei die dünne Lage der weiteren Schicht (19) Kohlenstoff, ein Metall, ein Metalloxid oder ein Metallnitrid ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die dünne Lage der
25 weiteren Schicht (19) aus einem der Materialien Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au), Silber (Ag), Wolfram (W) und / oder Kupfer (Cu) gebildet wird.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurzzeittemperatur (11) eine Blitzlampentemperatur ist und mittels einer Blitzlampe mit einer Blitzlichtdauer zwischen 0,2 ms bis 20 ms und einer Energiedichte von 0,6 J/cm² bis 160 J/cm² sowie einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurzzeittemperatur (11) eine Lasertemperatur ist und mittels eines Lasers mit einer Temperungszeit im Bereich von 0,01 ms bis 100 ms durch das Einstellen einer Scangeschwindigkeit einer lokalen Erhitzungsstelle und einer Energiedichte im Bereich von 0,1 bis 100 J/cm² sowie einer Vorheizung oder Kühlung im Bereich von 4°C bis 200°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf die weitere Siliziumschicht (17) vor der Kurzzeittemperatur (11) eine Metallschicht (20) abgeschieden wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (20) aus einem der Materialien Titan (Ti), Nickel (Ni), Aluminium (Al), Zinn (Sn), Gold (Au), Silber (Ag) und / oder Wolfram (W) gebildet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Abscheiden der ersten Siliziumschicht (17) auf dem Kupfersubstrat (14) eine von Silizium verschiedene Schicht, vorzugsweise Nickel (Ni) und / oder Kupfer (Cu) abgeschieden wird.

1 / 5



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

Fig. 1

Fig. 2a (Strategie 1)

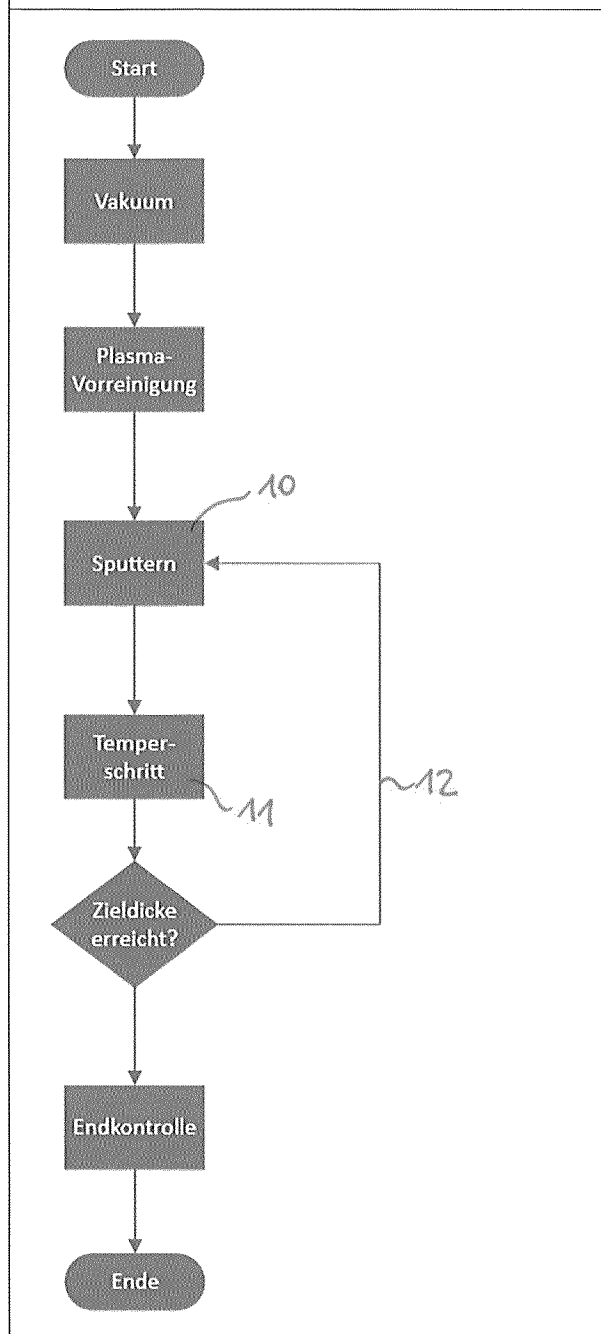


Fig. 2b (Strategie 2)

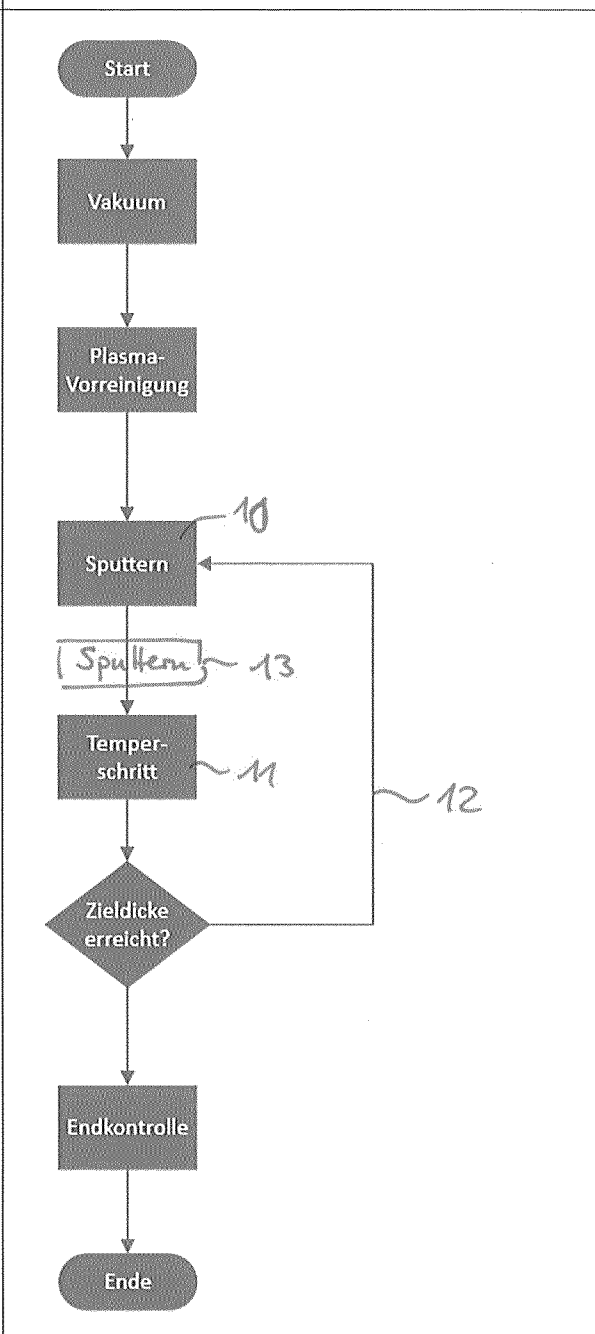


Fig. 3 a) REM-SE-Aufnahme

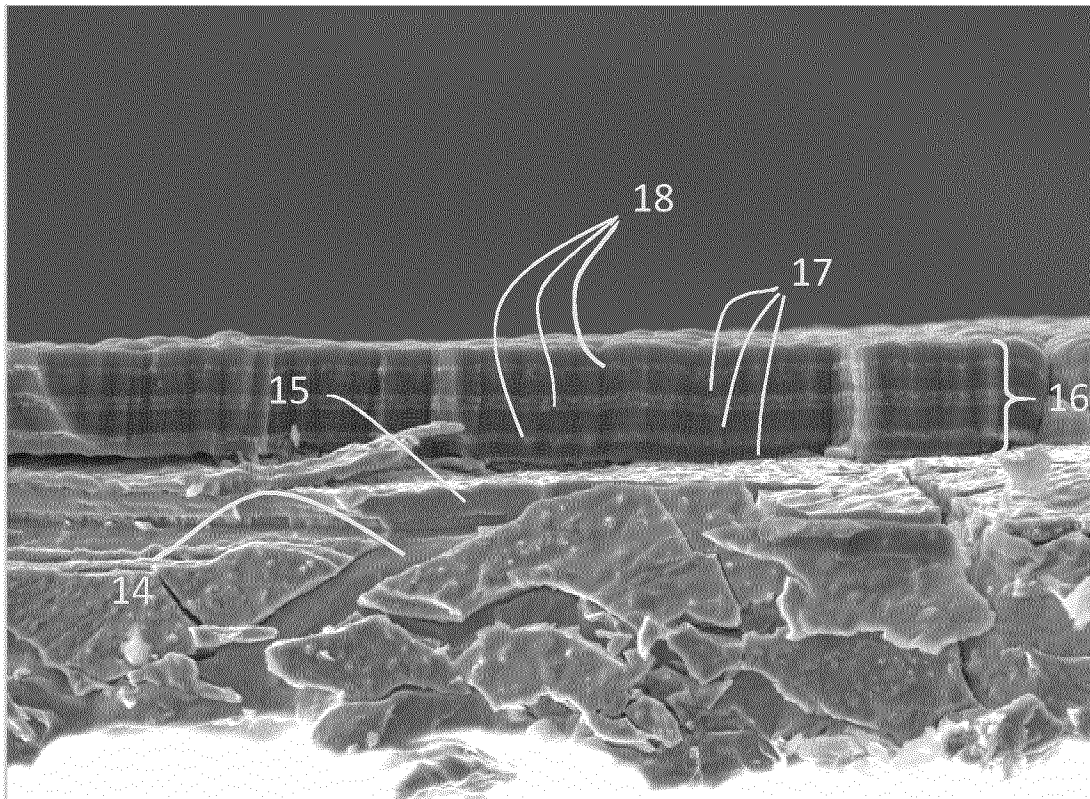


Fig. 3b) REM-BSE-Aufnahme

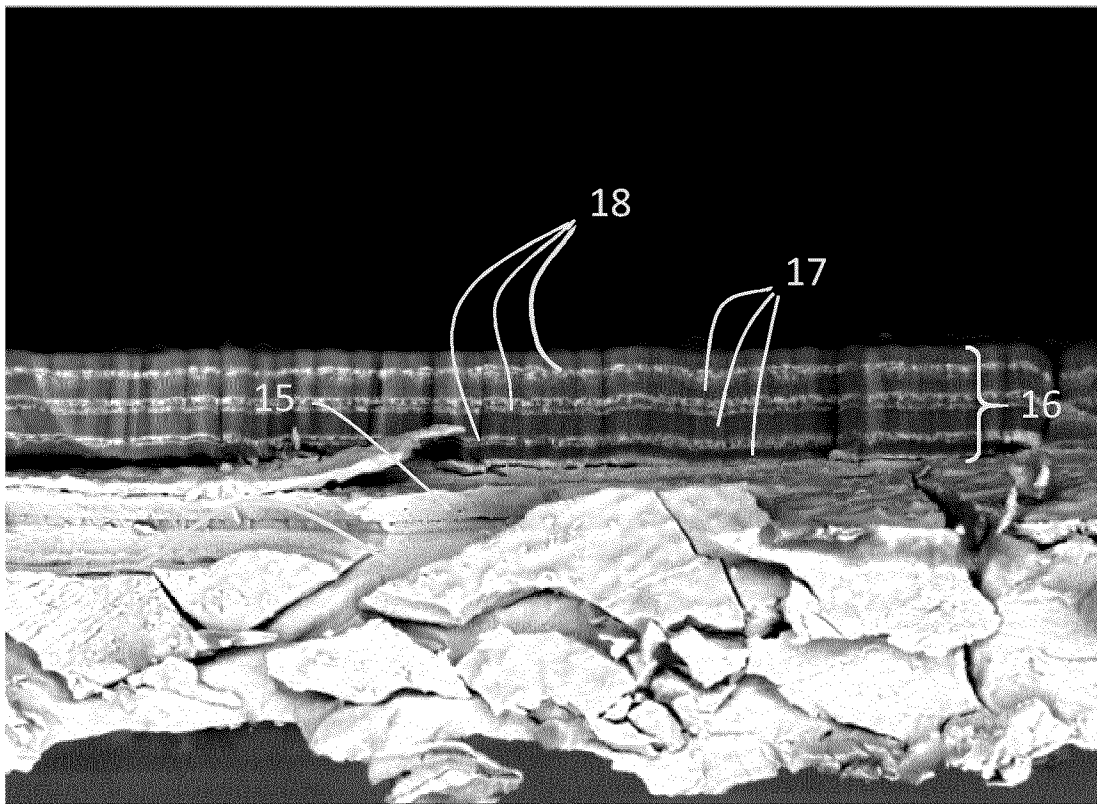


Fig. 4 a) Multilage vor dem Batteriebetrieb

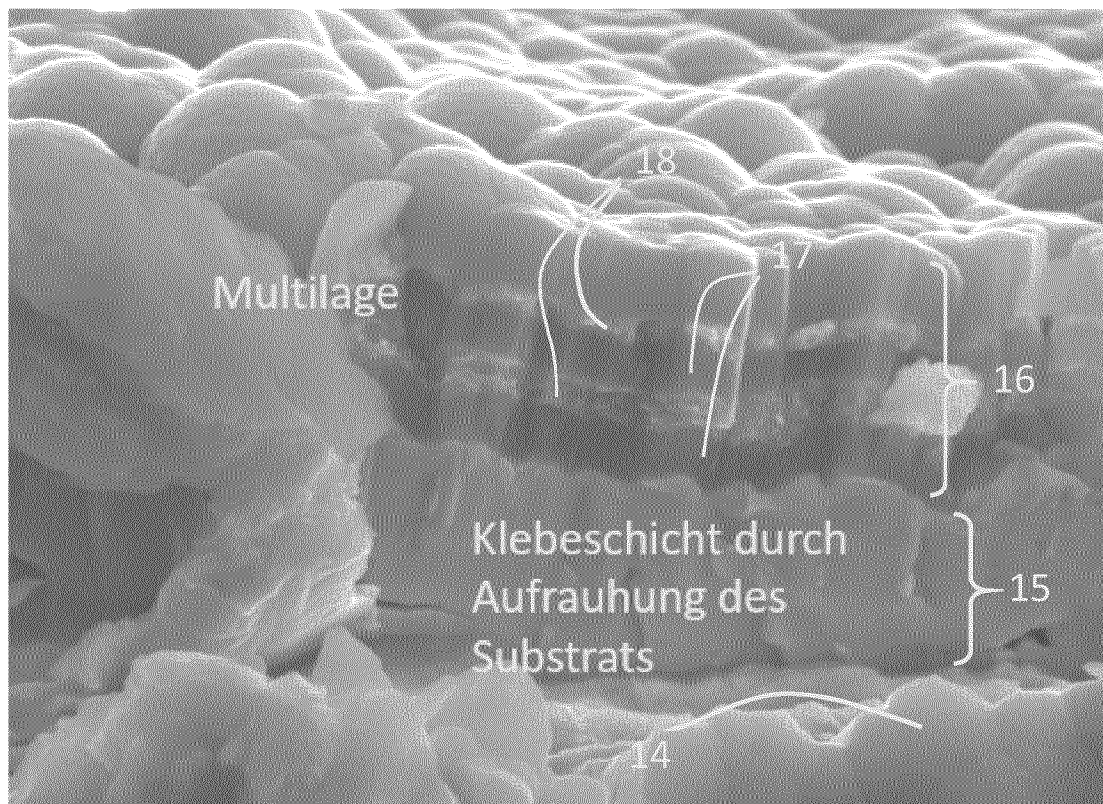


Fig. 4 b) Multilage nach 200 Zyklen Batteriebetrieb

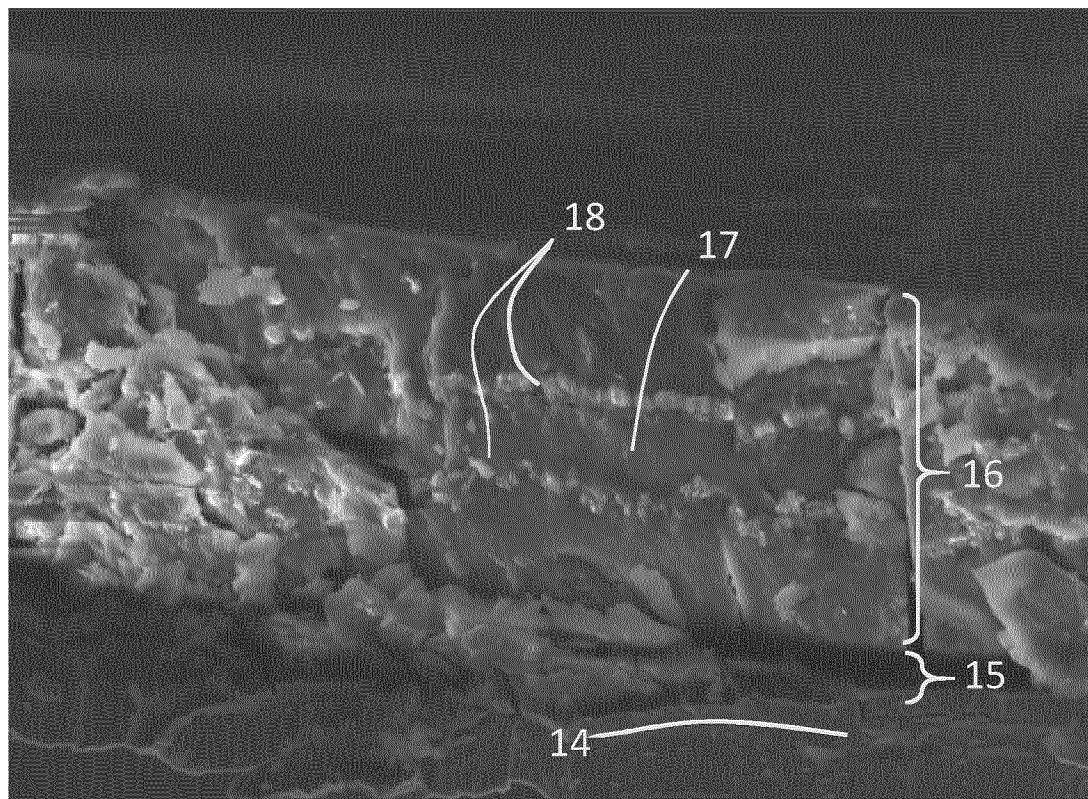
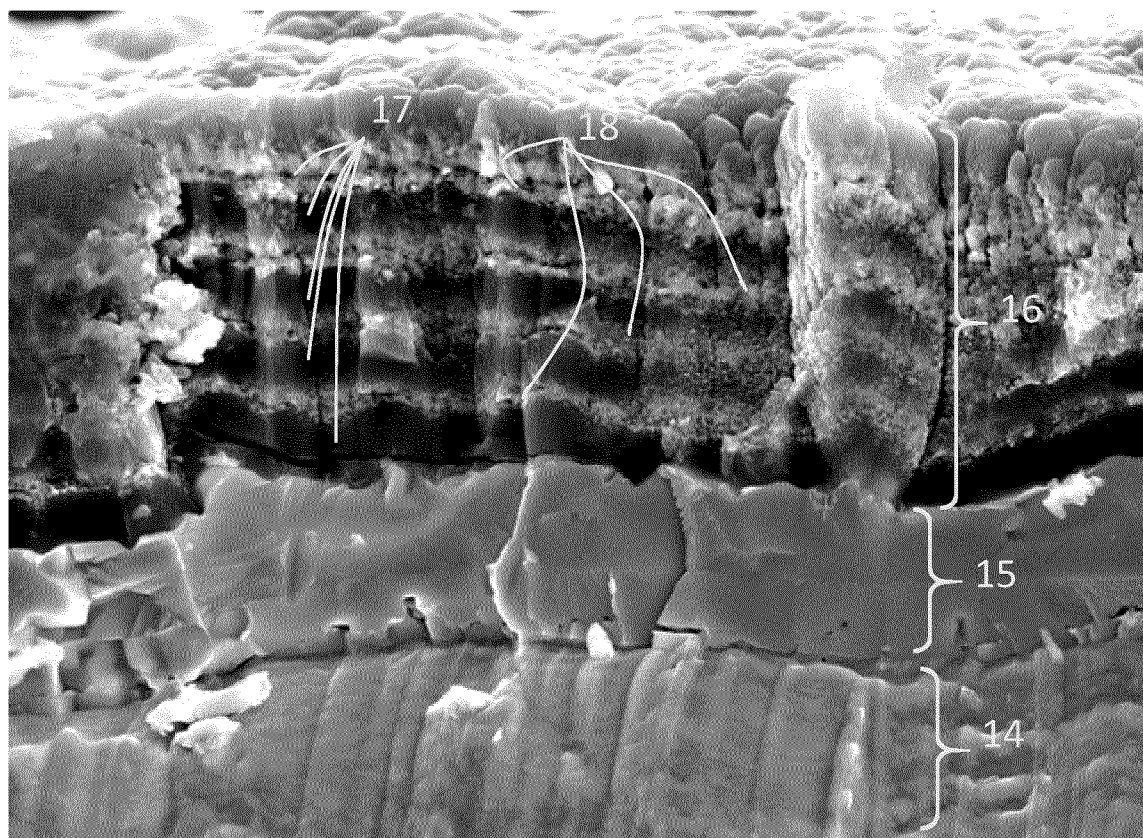


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/072295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/1395(2010.01)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				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	CHANG-MOOK HWANG ET AL. "Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicongermanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 196, No. 16, 20 October 2010 (2010-10-20), pages 6772-6780, [retrieved on 2010-11-02] DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.10.061 ISSN: 0378-7753, XP028226103	1-3,7,9		
A	page 6773; figure 3	5, 6		
X	ANTONIA REYES JIMÉNEZ ET AL. "A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries" <i>ACS NANO</i> , US, Vol. 11, No. 5, 24 April 2017 (2017-04-24), pages 4731-4744 DOI: 10.1021/acsnano.7b00922 ISSN: 1936-0851, XP055583385 page 4732 - page 4733; figure 2b	1-4,7,8		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 21 November 2022		Date of mailing of the international search report 29 November 2022		
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Radeck, Stephanie Telephone No.		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/1395 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHANG-MOOK HWANG ET AL: "Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicongermanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 196, Nr. 16, 20. Oktober 2010 (2010-10-20), Seiten 6772-6780, XP028226103, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.10.061 [gefunden am 2010-11-02]	1-3, 7, 9
A	Seite 6773; Abbildung 3 ----- -/-	5, 6
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☐ 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
21. November 2022		29/11/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Radeck, Stephanie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ANTONIA REYES JIMÉNEZ ET AL: "A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries", ACS NANO, Bd. 11, Nr. 5, 24. April 2017 (2017-04-24) , Seiten 4731-4744, XP055583385, US ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/acsnano.7b00922 Seite 4732 - Seite 4733; Abbildung 2b -----	1-4, 7, 8