

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 7월 1일 (01.07.2021)



(10) 국제공개번호

WO 2021/132848 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/04 (2006.01) B23K 26/362 (2014.01)
B23K 26/382 (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/012512
- (22) 국제출원일: 2020년 9월 16일 (16.09.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0173412 2019년 12월 23일 (23.12.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김태종 (KIM, Taejong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정유진 (JEONG, Yujin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정수택 (JUNG, Su Taek); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,

Daejeon (KR). 배상호 (BAE, Sangho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최성원 (CHOI, Seong Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

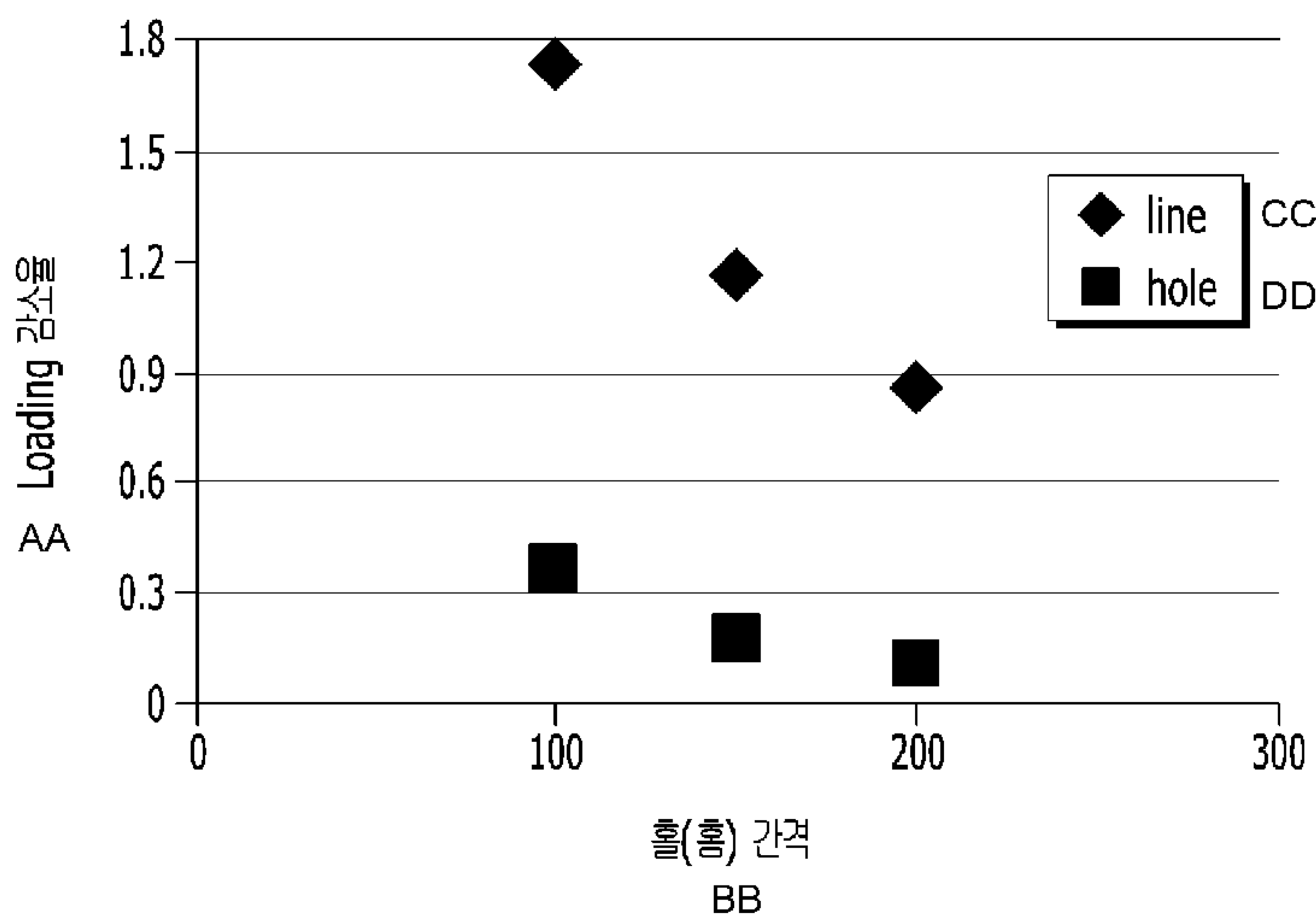
(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, 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) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY USING LASER, AND ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 레이저를 이용한 이차전지용 전극의 제조장치와 제조방법, 및 이에 의해 제조된 이차전지용 전극



AA ... Loading decrease rate
BB ... Hole (groove) spacing
CC ... line
DD ... hole

(57) Abstract: The present invention provides an apparatus and a method for manufacturing an electrode for a secondary battery, wherein a plurality of holes are formed in an electrode mixture by at most two radiation emissions by a nanosecond laser, and an electrode for a secondary battery manufactured thereby.

(57) 요약서: 본 발명에서는, 나노초 레이저로 2회 이하로 조사하여 다수의 홀을 전극합제에 형성하는 이차전지용 전극 제조장치와 제조방법, 및 이에 의해 제조되는 이차전지용 전극이 제공된다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/132848 A1

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (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).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 레이저를 이용한 이차전지용 전극의 제조장치와 제조방법, 및 이에 의해 제조된 이차전지용 전극

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 12월 23일자 한국 특허 출원 제10-2019-0173412호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 레이저를 이용한 이차전지용 전극의 제조장치와 제조방법, 및 이에 의해 제조된 이차전지용 전극, 상세하게는 레이저를 이용하여 전극합제 상에 홀을 형성하는 이차전지용 전극의 제조장치와 제조방법, 및 이에 의해 제조된 이차전지용 전극에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지, 청정 에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [5] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [6] 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [7] 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라, 대기 오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [8] 이와 같이 리튬 이차전지의 수요가 급증하고, 이차전지의 사용 시간이 늘어남에 따라, 이차전지의 용량이 증가하면서 전극 밀도 또한 증가하였다. 그러나, 이와 같이 용량의 증가를 위해 전극 밀도를 높이는 경우, 공극률을 감소하고, 굴곡도는 증가하여 리튬 이온의 이동 경로가 증가하는 바 이온전도도는 감소하게 되고, 이에 따라 출력 특성이 감소하는 문제가 있다. 즉, 이차전지의 전극 밀도를 높여 용량을 증가시킬수록 출력 특성은 감소한다.
- [9] 그럼에도 불구하고, 리튬 이차전지가 사용되는 영역이 늘어나면서, 고용량과

고출력을 모두 요구하게 되므로, 이온전도도를 증가시켜 고출력이 가능한 전지의 개발이 절실한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 전극 합제에 레이저 에칭으로 다수의 홀을 형성하여 굴곡도를 감소시킴으로써 이를 포함하는 이차전지의 용량 감소는 최소화하면서 출력 특성은 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [12] 이하 본 발명의 일 구현예에 따르면, 이차전지용 전극을 제조하기 위한 장치로서,
- [13] 시트형 집전체가 감겨져 있는 롤러 형상의 권출기(unwinder);
- [14] 상기 시트형 집전체를 연속적으로 이송하는 이송부;
- [15] 상기 시트형 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질 슬러리를 코팅하는 코팅부;
- [16] 상기 코팅된 전극 활물질 슬러리를 건조하여 시트형 집전체의 적어도 일면에 전극합제를 형성하는 건조부;
- [17] 상기 전극합제를 한쌍의 롤러를 통해 압연하는 압연부;
- [18] 상기 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀(hole)을 형성하여 전극 시트를 제조하는 레이저부;
- [19] 및
- [20] 상기 전극 시트를 되감는 롤러 형상의 권취기(rewinder);
- [21] 를 포함하고,
- [22] 상기 레이저부는 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하는 전극 제조장치가 제공된다.
- [23] 이때, 상기 이송부는 시트형 집전체를 40m/분 내지 80 m/분의 속도로 이송할 수 있다.
- [24] 한편, 상기 나노초 레이저는 하기의 조건 1 내지 4를 만족할 수 있다.
- [25] [조건 1]
- [26] 출력(Average Power): 26W 내지 100W,
- [27] [조건 2]
- [28] 진동수(Repetition Rate): 28kHz 내지 70kHz,
- [29] [조건 3]
- [30] 펄스 폭(Pulse Duration): 55ns 내지 220ns,

- [31] [조건 4]
- [32] 펄스 에너지(Pulse Energy): 0.28mJ 내지 2.84mJ.
- [33] 상기 레이저 에칭에 의해 형성되는 다수의 홀은 전극 합제의 표면부에서부터 시트형 집전체의 방향으로 지름이 작아지는 원뿔형 형태로 형성될 수 있다.
- [34] 이때, 상기 홀은 전극 합제의 표면부에서의 지름과, 전극 합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이가 1:1 내지 2:1의 비율로 형성될 수 있다.
- [35] 또한, 상기 홀의 전극 합제의 표면부에서의 지름은, 구체적으로 10 μ m 내지 50 μ m으로 형성될 수 있고, 각각의 홀의 간격은, 집전체와 가까운 부분에 위치하는 각 홀의 뿔 사이를 기준으로, 100 μ m 내지 500 μ m로 형성될 수 있다.
- [36] 더 나아가, 상기 레이저부는 폴리곤 미러를 더 포함하여, 레이저 에칭시 폴리곤 미러를 통해 에칭할 수 있다.
- [37]
- [38] 또한, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 이차전지용 전극을 제조하는 방법으로서,
- [39] (a) 활물질을 포함하는 전극 활물질 슬러리를 제조하는 과정;
- [40] (b) 상기 전극 슬러리를, 이송되는 시트형 집전체의 적어도 일면에 코팅, 건조하여 전극합제를 형성하고, 이를 압연하는 과정; 및
- [41] (c) 상기 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀(hole)을 형성하여 전극 시트를 제조하는 과정;
- [42] 을 포함하고,
- [43] 상기 과정(c)는 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하는 전극의 제조방법이 제공된다.
- [44] 여기서, 상기 시트형 집전체는 40m/분 내지 80 m/분의 속도로 이송될 수 있다.
- [45] 한편, 상기 나노초 레이저는 하기의 조건 1 내지 4를 만족할 수 있다.
- [46] [조건 1]
- [47] 출력(Average Power): 26W 내지 100W,
- [48] [조건 2]
- [49] 진동수(Repetition Rate): 28kHz 내지 70kHz,
- [50] [조건 3]
- [51] 펄스 폭(Pulse Duration): 55ns 내지 220ns,
- [52] [조건 4]
- [53] 펄스 에너지(Pulse Energy): 0.28mJ 내지 2.84mJ.
- [54] 상기 레이저 에칭에 의해 형성되는 다수의 홀은 전극 합제의 표면부에서부터 시트형 집전체의 방향으로 지름이 작아지는 원뿔형 형태로 형성될 수 있고, 이때, 상기 홀은 전극 합제의 표면부에서의 지름과, 전극 합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이가 1:1 내지 2:1의 비율로 형성될 수 있다.
- [55] 또한, 상기 홀의 전극 합제의 표면부에서의 지름은, 구체적으로 10 μ m 내지 50 μ m으로 형성될 수 있고, 각각의 홀의 간격은, 집전체와 가까운 부분에

위치하는 각 홀의 뿔 사이를 기준으로, $100\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 로 형성될 수 있다.

[56] 더 나아가, 상기 레이저부는 폴리곤 미러를 더 포함하여, 레이저 에칭시 폴리곤 미러를 통해 에칭할 수 있다.

[57]

[58] 더욱이, 본 발명의 일 구현예에 따르면,

[59] 상기 전극의 제조방법에 의해 제조된 이차전지용 전극으로서,

[60] 상기 전극은, 집전체의 적어도 일면에 전극합제가 형성되어 있고, 상기 전극합제에는, 전극합제의 표면부에서의 지름과 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이의 크기가 1:1 내지 2:1의 비율인 원뿔 형태의 홀이, 두께의 단차를 형성하도록 다수 형성되어 있는 전극이 제공된다.

[61] 이때, 상기에서도 설명한 바와 같이, 상기 홀의 전극 합제의 표면부에서의 지름은 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 이고, 각각의 홀의 간격은 $100\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다.

발명의 효과

[62] 본 발명에 따른 이차전지용 전극의 제조장치와 제조방법은, 전극 합제에 레이저를 이용하여 두께에 단차를 가지는 다수의 홀을 형성함으로써, 굴곡도가 감소되어 이온전도도가 증가한 전극을 제조할 수 있고, 이에 따라, 이를 포함하는 이차전지의 출력 특성, 고율 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[63] 본 발명에 따른 이차전지용 전극의 제조장치와 제조방법은, 또한, 전극 공정 속도를 고려하여, 나노초 레이저를 사용하고, 2회 이하의 조사로 소망하는 정도의 지름과, 깊이를 가지는 홀을 형성할 수 있는 바, 용량의 손실을 최소화시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[64] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 전극 제조장치의 모식도이다;

[65] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 전극의 모식도이다;

[66] 도 3은 실험예 1에 따른 양극의 평면상 SEM 사진들이다;

[67] 도 4는 실험예 1에 따른 홀 깊이와 홀 지름을 비접촉식 표면형상 측정기(Optical profiler)로 측정한 그래프이다;

[68] 도 5는 실험예 1에 따른 홀 깊이와 홀 지름의 분포도를 도시한 그래프이다;

[69] 도 6은 실험예 2에 따른 실시예 3의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[70] 도 7은 실험예 2에 따른 실시예 4의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[71] 도 8은 실험예 2에 따른 실시예 5의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[72] 도 9는 실험예 2에 따른 비교예 3의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[73] 도 10은 실험예 2에 따른 비교예 4의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[74] 도 11은 실험예 2에 따른 비교예 5의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[75] 도 12는 실험예 2에 따른 비교예 6의 양극의 평면상 SEM 사진이다;

[76] 도 13은 실험예 3에 따른 로딩량 감소율 비교 그래프이다;

[77] 도 14는 실험예 4에 따른 초기방전용량의 비교 그래프이다;

[78] 도 15는 실험예 4에 따른 C-rate별 방전용량 비교 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[79] 이하, 본 발명에 대해 더욱 상세히 설명한다.

[80]

[81] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 이차전지용 전극을 제조하기 위한 장치로서,

[82] 시트형 집전체가 감겨져 있는 롤러 형상의 권출기(unwinder);

[83] 상기 시트형 집전체를 연속적으로 이송하는 이송부;

[84] 상기 시트형 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질 슬러리를 코팅하는 코팅부;

[85] 상기 코팅된 전극 활물질 슬러리를 건조하여 시트형 집전체의 적어도 일면에 전극합제를 형성하는 건조부;

[86] 상기 전극합제를 한쌍의 롤러를 통해 압연하는 압연부;

[87] 상기 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀(hole)을 형성하여 전극 시트를 제조하는 레이저부;

[88] 및

[89] 상기 전극 시트를 되감는 롤러 형상의 권취기(rewinder);

[90] 를 포함하고,

[91] 상기 레이저부는 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하는 전극 제조장치가 제공된다.

[92] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 도면을 참조하여, 본 발명의 전극 제조장치에 대해 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 도면은 하나의 예시일 뿐, 본 발명은 본 발명의 범주 내에서 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 도면에 한정되지 않는다.

[93] 구체적으로, 도 1에는 이러한 전극 제조장치를 모식적으로 도시하였고, 도 2에는 이와 같은 제조방법에 의해 제조된 전극이 모식적으로 도시되어 있다.

[94] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 전극 제조장치는,

[95] 시트형 집전체(101)가 감겨져 있는 롤러 형상의 권출기(110);

[96] 상기 시트형 집전체(101)를 연속적으로 이송하는 이송부(120);

[97] 상기 시트형 집전체(101)의 적어도 일면에 전극 활물질 슬러리(102)를 코팅하는 코팅부(130);

[98] 상기 코팅된 전극 활물질 슬러리(102)를 건조하여 시트형 집전체(101)의 적어도 일면에 전극합제(103)를 형성하는 건조부(140);

[99] 상기 전극합제(103)를 한쌍의 롤러(151, 152)를 통해 압연하는 압연부(150);

[100] 상기 전극합제(103)를 레이저 에칭하여 두께의 단차(T-t)가 있는 다수의 홀(181)을 형성하여 전극 시트(180)를 제조하는 레이저부(160);

[101] 및

[102] 상기 전극 시트(180)를 되감는 롤러 형상의 권취기(170);

- [103] 를 포함한다.
- [104] 이하에서는 상기 전극 제조장치의 구성요소들에 대해 상세히 설명한다.
- [105] 먼저, 상기 권출기(110)는 시트형 집전체(101)를 롤에 감고 있는 구조로 이루어져 있다.
- [106] 이러한 권출기(110)는 시트형 집전체(101)를 권출시켜 이송부(120)에 의해 시트형 집전체(101)를 이송되도록 한다.
- [107] 이송부(120)는 권출기(110)로부터 권출되는 시트형 집전체(101)를 송부 받아, 코팅부(130), 건조부(140), 압연부(150), 및 레이저부(160)를 거쳐 권취기(170)까지 시트형 집전체(101)를 이송시키는 역할을 수행한다.
- [108] 여기서, 이송부(120)는 롤일 수 있다.
- [109] 이와 같은 이송부(120)에 의해 시트형 집전체(101)는 예를 들어, 40m/분 내지 80 m/분의 속도로 이송될 수 있고, 상세하게는 60m/분 내지 80m/분의 속도로 이송될 수 있다.
- [110] 상기 범위의 속도를 만족할 때 상업적으로 의미를 가진다.
- [111] 상기 범위를 벗어나, 너무 빠른 속도로 진행되는 경우, 각각의 공정을 수행 시 문제가 생길 수 있으며, 예를 들어, 전극 활물질 슬러리의 도포나 건조, 또는 전극합제의 압연 등이 제대로 이루어지지 않을 수 있다. 반면, 너무 느린 속도로 진행되는 경우에는, 상업적으로 의미있는 전극의 제조 속도를 얻을 수 없으므로, 바람직하지 않다.
- [112] 다음으로, 권출기(110)로부터 권출되어 이송부(120)에 의해 이송된 시트형의 집전체(101)는 이송부(120)에 의해 코팅부(130)로 이송된다.
- [113] 코팅부(130)은 시트형 집전체(101) 상에 전극 활물질 슬러리(102)를 코팅한다.
- [114] 이때, 상기 코팅부는 전극 활물질 슬러리를 코팅할 수 있는 형태라면 한정되지 아니하고, 코팅 다이, 코팅 롤, 또는 슬라이드-슬롯 등의 종래 알려진 코팅 장치에 의해 코팅될 수 있으나, 도 1에는 하나의 예로, 전극 활물질 슬러리는 코팅 다이를 통해 코팅되는 구조를 도시하였다.
- [115] 구체적으로, 코팅부(130)은 시트형 집전체(101)를 향하여 전극 활물질 슬러리(102)가 외부로 유출되도록 유출 슬롯이 마련된 코팅 다이(131), 및 다이(131)의 유출 슬롯으로부터 소정 간격으로 이격 배치되고, 코팅 다이(131)에 의해 시트형 집전체(101)에 전극 활물질 슬러리(102)가 도포될 수 있도록 회전에 의해 시트형 집전체(101)를 이송하는 코터 롤(132)을 포함하는 구조로 이루어질 수 있다.
- [116] 이후, 전극 활물질 슬러리(102)가 코팅된 시트형 집전체(101)는 이송부(120)에 의해 건조부(140)으로 이송된다.
- [117] 상기 건조부(140)는 전극 활물질 슬러리에서 용매를 증발시켜 전극합제(103)을 형성할 수 있는 장치라면 한정되지 아니하고, 종래 알려진 어떠한 구조를 가질 수도 있으며, 예를 들어, 가열식, 및/또는 열풍식으로 수행될 수 있다.
- [118] 이와 같은 건조부(140)를 통과하면, 시트형 집전체(101) 상에는 용매가 증발한

형태의 전극합제(103)가 형성되고, 이러한 전극합제(103)은 압연부(150)를 통해 적절한 공극률, 및 전극 밀도를 가지도록 압연된다.

[119] 상기 압연부(150)는 전극 합제를 압연할 수 있는 형태라면 그 장치, 구조 등이 한정되지 아니하나, 예를 들어, 한쌍의 롤러(151, 152)의 이격간격을 조절하여 압연하는 형태일 수 있다.

[120] 압연이 완료된 전극합제(103)는 이송부(120)에 의해 레이저부(160)로 이송되고, 레이저부(160)는 레이저를 이용하여, 전극합제(103)를 에칭함으로써, 두께의 단차(T-t)가 있는 다수의 홀(181)을 형성한다.

[121] 이때, 상기 레이저부(160)는 나노초 레이저(161)를 사용하며, 각각의 홀(181)을 2회 이하의 조사로 형성하고, 상세하게는 1회 조사로 형성한다.

[122] 본 발명에 따른 효과를 발휘하기 위해서는, 전극합제(103)의 표면부에서의 지름(r)은 작을수록, 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이(d)가 시트형 집전체(101)를 손상시키지 않는 범위에서, 깊을수록, 용량의 저하는 최소화되면서 굴곡도를 감소시킬 수 있는 바, 바람직하다.

[123] 이와 관련하여, 홀(hole)의 형태로 두께의 단차를 형성하는 경우가 라인(line) 형태로 형성하는 경우에 비해, 깊이가 약 2배 정도로 깊게 형성 가능할 뿐 아니라, 전극 공정 속도 측면에도 우위에 있으므로, 2회 이하의 조사로 본 발명의 효과를 발휘하기 위해서는 홀 형태로 형성해야 한다.

[124] 또한, 상기 범위를 벗어나, 3회 이상으로 조사 횟수를 늘리면, 홀의 지름은 커지고, 그 편차가 심해지고, 레이저 에너지로 인한 온도 상승으로, 전극합제의 탈리가 증가하여 용량이 감소되는 반면, 깊이 방향으로의 추가 가공은 미미하므로 본 발명이 소망하는 효과를 모두 얻기에는 바람직하지 않고, 더 나아가, 버(burr)가 발생할 수도 있는 문제가 있다.

[125] 더욱이, 나노초 레이저를 사용하지 않고, 펨토초나 피코초 레이저를 사용하는 경우에는, 수차레 레이저를 전극합제에 조사해야 원하는 홀의 지름과 깊이를 얻을 수 있고, 2회 이하의 조사로는 에너지가 넓게 퍼져 홀의 깊이는 얇고, 지름은 넓은 퍼진 형상의 홀이 형성되게 된다.

[126] 이 경우, 전극합제의 손실이 많아지게 되고, 이는 이를 포함하는 이차전지의 용량의 저하를 가져오는 바, 바람직하지 않다.

[127] 반면에, 본 발명에 따른 전극의 제조 과정에서의 이송부의 이송 속도는 40m/분 내지 80 m/분임이 바람직한 바, 본 발명이 소망하는 형상의 홀을 형성하기 위해 펨토초나 피코초 레이저를 수차레 조사를 수행하는 경우에는 한 부분에 정확히 여러 번 레이저를 조사하는 것이 거의 불가능 해, 결과적으로 홀이 넓게 퍼지는 형상으로 편차가 적은 홀의 형성이 어렵다.

[128] 또한, 펨코초와 피코초 레이저의 출력을 높이는 경우, 소망하는 정도의 홀의 깊이를 얻을 수는 있으나, 동시에 지름의 크기도 커져 용량 손실이 크게 되며, 위치에 따른 편차가 커서 적절하지 않다.

[129] 결론적으로, 본 발명에 따른 효과를 얻기 위해서는, 최적의 홀 형태를 얻어야

하며, 이를 위해서는 나노초 레이저를 2회 이하, 상세하게는 1회 조사하여 두께의 단차를 형성해야 한다.

[130] 또한, 본 발명에 따른 효과를 극대화 시키기 위해, 상기 나노초 레이저는 상세하게는, 하기 조건 1 내지 4를 만족할 수 있다.

[131] [조건 1]

[132] 출력(Average Power): 26W 내지 100W,

[133] [조건 2]

[134] 진동수(Repetition Rate): 28kHz 내지 70kHz,

[135] [조건 3]

[136] 펄스 폭(Pulse Duration): 55ns 내지 220ns,

[137] [조건 4]

[138] 펄스 에너지(Pulse Energy): 0.28mJ 내지 2.84mJ.

[139] 상기 조건 중 어느 하나라도 만족하지 않는 경우에는, 본 발명의 효과를 발휘하기 위해 최적화된 형상의 홀을 형성할 수 없어 바람직하지 않다.

[140] 구체적으로, 출력이 너무 작은 경우, 홀 형성이 제대로 이루어지지 않고, 상기 범위 이상의 출력을 내는 경우 형성된 홀의 지름이 너무 커져 전지 용량이 감소되는 바, 바람직하지 않다.

[141] 또한, 진동수가 너무 작은 경우에는, 출력이 낮아져 홀 형성이 제대로 이루어지지 않고, 너무 큰 경우에는, 홀의 지름이 너무 커지는 문제가 있다.

[142] 이와 유사하게, 펄스 폭이 너무 작은 경우에는, 피크 출력이 너무 높아져 에너지가 퍼지는 현상이 발생하여 피코초 레이저와 같이 지름이 깊이보다 3배 이상으로 형성되는 문제가 있고, 펄스 폭이 너무 큰 경우에는, 피크 출력이 작아져 홀이 제대로 형성되지 않게 된다.

[143] 또한, 펄스 에너지가 상기 범위를 벗어나 너무 작으면 피크 출력이 작아지게 되어 홀이 제대로 형성되지 않고, 펄스 에너지가 너무 커지게 되면 피크 출력이 너무 커져 홀의 깊이와 지름이 동시에 커지고, 이에 따라 출력 특성의 개선보다 용량 손실이 커지게 되는 바, 바람직하지 않다.

[144] 한편, 상기와 같은 나노초 레이저를 사용하여 전극합제(103)에 홀(181)을 형성하는 경우, 상기 홀(181)은, 전극합제(103)의 표면부에서부터 시트형 집전체(101) 방향으로 지름이 작아지는 원뿔형 형태로 형성될 수 있다.

[145] 또한, 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 효과를 발휘하기 위해서는, 홀의 지름(r)은 작을수록, 깊이(d)는, 시트형 집전체(101)를 손상시키지 않는 범위에서 깊을수록 바람직한 바, 상기 홀(181)은 전극합제(103)의 표면부에서의 지름(r)과, 전극합제(103)의 표면부에서 시트형 집전체(101) 방향으로의 깊이(d)의 크기가 같거나, 지름(r)이 깊이(d)보다 클 수 있고, 상세하게는, 홀(181)의 지름(r)과 깊이(d)가 1:1 내지 2:1의 비율, 상세하게는 1:1 내지 1.7:1의 비율, 더욱 상세하게는 1:1 내지 1.5:1의 비율, 가장 상세하게는, 1:1 내지 1.3:1의 비율로 형성될 수 있다.

- [146] 상기 범위를 벗어나, 홀의 지름(r)이 너무 증가하면, 전극합제의 손실에 따라 용량이 감소하므로 바람직하지 않고, 깊이(d)가 너무 얕으면 출력 특성의 개선 효과가 미미하여 바람직하지 않다.
- [147] 구체적으로, 상기 홀(181)의 전극합제의 표면부에서의 지름(r)은 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 상세하게는, $20\mu\text{m}$ 내지 $45\mu\text{m}$, 더욱 상세하게는 $25\mu\text{m}$ 내지 $35\mu\text{m}$ 으로 형성될 수 있다.
- [148] 상기 범위를 벗어나, 지름(r)이 너무 크면 전극합제의 손실로 인한 용량 감소가 나타나는 문제가 있고, 상기 범위보다 작게 홀을 형성하는 것은 공정상 어렵다.
- [149] 더 나아가, 본 발명의 의도한 효과를 더욱 효과적으로 발휘하기 위해서는, 각각의 홀(181)의 간격(w)은 $100\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$, 상세하게는 $200\mu\text{m}$ 내지 $400\mu\text{m}$, 더욱 상세하게는 $200\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$ 로 형성될 수 있다.
- [150] 또한, 본 출원의 발명자들이 확인한 바에 따르면, 상기 홀(181)의 간격(w) 역시 형성되는 홀의 지름(r)과 깊이(d)에 영향을 미친다.
- [151] 구체적으로, 홀(181)의 간격(w)이 작을수록 홀의 지름(r)과 깊이(d)도 커진다.
- [152] 따라서, 상기 범위를 벗어나, 간격(w)이 너무 작으면 레이저의 열기에 의해 전극 바인더가 녹아 전극과 집전체 간 접착력과, 전극 접착력이 낮아져 전극 활물질의 탈리 가능성이 높으며, 열기에 의해 집전체의 변형이 올 수 있고, 상기 범위보다 작으면 출력 특성 개선 효과가 미미하다.
- [153] 한편, 상기 레이저부(160)는 더 나아가, 폴리곤 미러(162)를 더 포함할 수 있고, 레이저 에칭시 폴리곤 미러(162)를 통해 에칭할 수 있다.
- [154] 이와 같이, 폴리곤 미러(162)를 사용하는 경우, 하나의 레이저 소스로도 보다 빠른 속도로 홀(181)을 형성할 수 있어 양산 공정에 적용하는 경우, 더욱 바람직하다.
- [155] 마지막으로, 레이저부(160)에서 레이저 에칭되어 다수의 홀(181)이 형성된 전극 시트(180)는, 롤러 형상의 권취기(170)에 권취된다.
- [156] 권취기(170)은 권출기(110)와 동일하게, 전극 시트(180)를 롤에 감는 구조로 이루어져 있다.
- [157]
- [158] 더욱이, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면,
- [159] 이차전지용 전극을 제조하는 방법으로서,
- [160] (a) 활물질을 포함하는 전극 활물질 슬러리를 제조하는 과정;
- [161] (b) 상기 전극 슬러리를, 이송되는 시트형 집전체의 적어도 일면에 코팅, 건조하여 전극합제를 형성하고, 이를 압연하는 과정; 및
- [162] (c) 상기 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀(hole)을 형성하여 전극 시트를 제조하는 과정;
- [163] 을 포함하고,
- [164] 상기 과정(c)는 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하는 전극의 제조방법이 제공된다.

- [165] 상기 과정(a)의 전극 활물질 슬러리는 상기와 같이 활물질을 포함한다.
- [166] 상기 활물질은 상기 전극이 양극인지, 음극인지에 따라 그 종류가 결정된다.
- [167] 예를 들어, 상기 전극이 양극인 경우, 활물질은, 한정되지 아니하고, 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-e}\text{Ni}_e\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$ ($0 < e < 2$), LiCoPO_4 , 또는 LiFePO_4 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [168] 전극이 음극인 경우, 활물질은, 예를 들어, 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [169] 상기 전극 활물질 슬러리에는 그 밖에 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있고, 선택적으로, 충전제를 더 포함할 수 있다.
- [170] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자, 또는 탄소 나노 튜브 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 특히, 탄소 나노 튜브를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 상기 물질이 도전성이 좋아 도전재의 함량을 최소화할 수 있기 때문이다. 상기 도전재는 각각의 양극 합제 전체 중량을 기준으로, 0.5 내지 10중량%, 상세하게는 1 내지 5중량%으로 포함될 수 있다.
- [171] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의

접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 각각의 양극 합제 전체 중량을 기준으로, 0.5 내지 10중량%, 상세하게는 1 내지 5중량%으로 포함될 수 있다.

[172] 상기 도전재 및 바인더가 상기 범위를 벗어나, 많은 양으로 포함되는 경우, 상대적으로 양극 활물질의 함량이 감소해 용량, 및 에너지 밀도가 저하되며, 너무 적은 양으로 포함되는 경우, 도전성, 결합성을 발휘하기 어려운 바, 바람직하지 않다.

[173] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다. 상기 바인더는 각각의 양극 합제 전체 중량을 기준으로, 0.1 내지 3 중량%로 첨가될 수 있다.

[174] 상기 과정(b)에서 전극 활물질 슬러리가 코팅되는 시트형 집전체는, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 시트형 집전체는 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[175] 상기 전극 활물질 슬러리의 시트형 집전체에서의 코팅, 건조, 압연의 과정은 상기에서 설명한 바와 같으며, 시트형 집전체의 이송 속도 또한 상기에서 설명한 바와 같다.

[176] 상기 과정(c)에서 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀을 형성하여 전극 시트를 제조하는 방법 역시 상기에서 설명한 바와 같다.

[177] 구체적으로, 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하고, 하기 조건 1 내지 4를 만족할 수 있다.

[178] [조건 1]

[179] 출력(Average Power): 26W 내지 100W,

[180] [조건 2]

- [181] 진동수(Repetition Rate): 28kHz 내지 70kHz,
 [182] [조건 3]
 [183] 펄스 폭(Pulse Duration): 55ns 내지 220ns,
 [184] [조건 4]
 [185] 펄스 에너지(Pulse Energy): 0.28mJ 내지 2.84mJ.
 [186] 또한, 상기 홀은, 전극합제의 표면부에서부터 시트형 집전체의 방향으로 지름이 작아지는 원뿔형 형태로 형성될 수 있고, 전극합제의 표면부에서의 지름과, 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이는 1:1 내지 2:1의 비율로 형성될 수 있다.
 [187] 더욱이, 상기 홀은, 전극 합제의 표면부에서의 지름은 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 으로 형성되고, 각각의 홀의 간격은 $100\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 로 형성될 수 있다.
 [188] 그리고, 상기 레이저 에칭시 폴리곤 미러를 함께 사용할 수도 있다.
 [189]
 [190] 한편, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면,
 [191] 상기 전극의 제조방법에 의해 제조된 이차전지용 전극으로서,
 [192] 상기 전극은, 집전체의 적어도 일면에 전극합제가 형성되어 있고, 상기 전극합제에는, 전극합제의 표면부에서의 지름과 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이의 크기가 1:1 내지 2:1의 비율인 원뿔 형태의 홀이, 두께의 단차를 형성하도록 다수 형성되어 있는 전극이 제공된다.
 [193] 상기 원뿔 형태의 홀은 더욱 구체적으로, 그 지름과 깊이의 크기가 1:1 내지 1.7:1의 비율일 수 있고, 더욱 상세하게는 1:1 내지 1.5:1의 비율일 수 있고, 가장 상세하게는 1:1 내지 1.3:1의 비율일 수 있다.
 [194] 또한, 상기 홀의 전극합제의 표면부에서의 지름은 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 상세하게는, $20\mu\text{m}$ 내지 $45\mu\text{m}$, 더욱 상세하게는 $25\mu\text{m}$ 내지 $35\mu\text{m}$ 일 수 있다.
 [195] 더 나아가, 본 발명의 의도한 효과를 더욱 효과적으로 발휘하기 위해서는, 각각의 홀의 간격은 $100\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$, 상세하게는 $200\mu\text{m}$ 내지 $400\mu\text{m}$, 더욱 상세하게는 $200\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$ 일 수 있다.
 [196] 상기 전극은 양극 또는 음극일 수 있고, 양극과 음극에 모두 상기와 같은 홀을 형성할 수도 있다. 상기와 같은 홀을 양극에 형성하여 사용하는 경우, 고율 방전 특성을 향상시킬 수 있으며, 음극에 형성하여 사용하는 경우, 급속 충전에 유리한 특성을 발휘시킬 수 있으므로, 어느 쪽에 형성하여도 이차전지의 고율 특성이 향상될 수 있다.
 [197]
 [198] 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
 [199]

[200] <제조예>

[201] 인조흑연을 활물질로서 사용하고, 바인더로서 SBR 및 도전재로서 carbon blackdmf 사용하고, 첨가제로서 CMC를 사용하여, 전극 활물질: 바인더: 도전재: 첨가제를 중량비로 96: 0.5 : 2.5 : 1가 되도록 물에 첨가한 전극 활물질 슬러리를 Cu 호일의 집전체 상에 약 130 μm 의 두께, 250mg/25cm²의 로딩량으로 코팅, 건조한 후, 압연하여, 음극합제를 형성한 예비 음극을 제조하였다.

[202]

[203] <실시예 1>

[204] 상기 제조예에서 제조된 예비 음극의 음극합제에 나노초 레이저(SPI G4, 1064nm)를 사용하고, 하기와 같은 조건으로 설정하여 100 μm 의 간격으로 1회 조사로 다수의 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[205] 출력: 49W (98% 출력),

[206] 진동수: 70kHz,

[207] 펄스 폭: 220ns,

[208] 펄스 에너지: 0.71mJ,

[209] 레이저 조사 시간: 1 μs ,

[210] 파장: 1064nm

[211]

[212] <실시예 2>

[213] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 200 μm 로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[214]

[215] <비교예 1>

[216] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 200 μm 로 하고, 3회 조사로 다수의 홀을 형성한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[217]

[218] <실험예 1>

[219] 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1에서 제조된 양극을 평면상 SEM사진을 찍어 하기 도 3에 도시하고, 홀 깊이와, 홀 지름(평면상 지름)을 비접촉식 표면형상측정기(Optical Profiler)로 측정하여, 그 결과를 도 4에 도시하고, 홀 깊이와 홀 지름의 분포도를 하기 도 5에 도시하였다.

[220] 도 3 내지 도 5를 참조하면, 홀 간격이 작을수록 홀 지름 및 깊이가 커짐을 알 수 있다(실시예 1 및 실시예 2 비교). 한편, 레이저를 수회 조사하는 경우(비교예 1), 홀의 지름은 가파르게 상승하나, 이에 비해, 깊이로는 추가 가공은 미미한 것을 확인할 수 있다,

[221]

[222] <실시예 3>

[223] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 500 μm 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을

형성하여 음극을 제조하였다.

[224]

[225] <실시예 4>

[226] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 $500\mu\text{m}$ 하고, 레이저의 출력을 40W(80%)로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[227]

[228] <실시예 5>

[229] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 $500\mu\text{m}$ 하고, 레이저의 출력을 30W(60%)로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[230]

[231] <비교예 2>

[232] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 $500\mu\text{m}$ 하고, 레이저의 출력을 20W(40%)로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[233]

[234] <비교예 3>

[235] 상기 제조예에서 제조된 예비 음극의 음극합제에 피코초 레이저(TruMicro 5050, 1030nm)를 사용하고, 하기와 같은 조건으로 설정하여 $500\mu\text{m}$ 의 간격으로 1회 조사로 다수의 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[236] 출력: 50W (100% 출력),

[237] 진동수: 200kHz,

[238] 펄스 폭: 10ps,

[239] 펄스 에너지: 0.71mJ,

[240] 레이저 조사 시간: $1\mu\text{s}$,

[241] 파장: 1030nm

[242]

[243] <비교예 4>

[244] 상기 비교예 3에서, 레이저의 출력을 40W(80%)로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[245]

[246] <비교예 5>

[247] 상기 비교예 3에서, 레이저의 출력을 30W(60%)로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[248]

[249] <실험예 2>

[250] 상기 실시예 3 내지 5, 비교예 2 내지 5에서 제조된 음극을 평면상 SEM사진들을 찍어 순서대로 하기 도 6 내지 도 12에 도시하였다.

[251] 도 6 내지 도 12을 참조하면, 본 발명에 따라 제조하는 경우, 평균 지름이 $50\mu\text{m}$ 이내로 적절하게 홀을 형성하는 반면, 나노초를 사용하더라도 출력이 너무 낮은

경우에는 홀이 제대로 형성되지 않고, 피코초를 사용하는 경우에는 홀의 지름이 $100\mu\text{m}$ 이상으로 커지므로 적절하지 않다.

[252]

[253] <실시예 6>

[254] 상기 실시예 1에서, 홀의 간격을 $150\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는, 동일하게 홀을 형성하여 음극을 제조하였다.

[255]

[256] <비교예 6>

[257] 상기 실시예 1에서 나노초 레이저를 사용하여, 홀 대신 라인 형태의 홈을 형성하고, 그 간격을 $100\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는, 동일한 조건으로 음극을 제조하였다.

[258]

[259] <비교예 7>

[260] 상기 실시예 1에서 나노초 레이저를 사용하여, 홀 대신 라인 형태의 홈을 형성하고, 그 간격을 $150\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는, 동일한 조건으로 음극을 제조하였다.

[261]

[262] <비교예 8>

[263] 상기 실시예 1에서 나노초 레이저를 사용하여, 홀 대신 라인 형태의 홈을 형성하고, 그 간격을 $200\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는, 동일한 조건으로 음극을 제조하였다.

[264]

[265] <실험예 3>

[266] 상기 실시예 1, 2, 6, 및 비교예 6 내지 8의 음극에 대해 홀 또는 라인 형태의 홈을 형성하지 않은 경우 대비 로딩량의 감소율을 측정하여 하기 도 13에 도시하였다.

[267] 상기 로딩량의 감소율은 레이저 처리 전후 무게를 측정한 뒤 활물질을 제거하고 Cu 호일의 무게를 측정하여, (레이저 처리 전 활물질 무게 - 처리 후 활물질 무게)/ 레이저 처리 전 활물질 무게의 방식으로 계산하였다.

[268] 도 13을 참조하면, 라인 형태로 홈을 형성하는 경우, 그 만큼 로딩량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

[269] 이 경우, 로딩량의 감소만큼 용량이 감소하게 되는 바, 바람직하지 않고, 홈 형태로 형성하는 경우에는 로딩량의 감소가 최소화되므로 바람직하다.

[270]

[271] <실시예 7>

[272] 상기 실시예 1에서 제조된 음극(홀 평균 지름: $50\mu\text{m}$, 홀 평균 깊이: $34\mu\text{m}$)을 사용하였다.

[273] LiCoO_2 를 활물질로서 사용하고, 바인더로서 PVDF와 SBR, 도전재로서 Carbon black을 사용하여, 전극 활물질: 바인더: 도전재를 중량비로 97.6: 1.2: 1.2가

되도록 물에 첨가한 전극 활물질 슬러리를 Al 호일의 집전체 상에 약 $110\mu\text{m}$ 의 두께, 약 $500\text{mg}/25\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 코팅한 후 건조, 압연하여, 양극합제를 형성한 양극을 제조하였다.

[274] 상기 양극과 음극 사이에 분리막(셀가드)를 개재하고, EC : PC : PP = 3 : 1 : 6(vol%) 인 용매에 1.2M의 LiPF_6 가 들어있는 전해액을 사용하여 파우치형 이차전지를 제조하였다. 이를 3개 준비하였다.

[275] 상기 음극에 형성된 홀은 그 평균 지름이 약 $50\mu\text{m}$, 평균 깊이가 약 $34\mu\text{m}$ 이었다.

[276]

[277] <실시예 8>

[278] 상기 실시예 2에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 이차전지를 제조하여 3개 준비하였다.

[279] 상기 음극에 형성된 홀은 그 평균 지름이 약 $40\mu\text{m}$, 평균 깊이가 약 $24\mu\text{m}$ 이었다.

[280]

[281] <비교예 9>

[282] 상기 비교예 1에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 이차전지를 제조하여 3개 준비하였다.

[283] 상기 음극에 형성된 홀은 그 평균 지름이 약 $60\mu\text{m}$, 평균 깊이가 약 $26\mu\text{m}$ 이었다.

[284]

[285] <비교예 10>

[286] 상기 제조예에서 제조된 홀이 형성되지 않은 예비 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 이차전지를 제조하여 3개 준비하였다.

[287]

[288] <실험예 4>

[289] 상기 실시예 7, 8 및 비교예 9, 10에서 제조된 이차전지들을 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.2V까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건으로 3.4 V까지 1/3C으로 방전하고, 그 방전용량을 측정하여, 그 결과를 하기도 14에 도시하였다.

[290] 또한, 상기 실시예 7, 8 및 비교예 10에서 제조된 이차전지들을 샘플로 채취해 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.2V까지 1/3C, 1/2C, 1C, 1.5C, 2C, 3C로 각각 충전한 다음, 정전류(CC) 조건을 으로 3.4 V까지 1/3C으로 방전하여, C-rate별 방전용량을 측정하여 그 결과를 하기도 15에 도시하였다.

[291] 도 14 및 도 15을 함께 참조하면, 홀을 형성한 본 발명에 따른 전극을 사용한 경우, 1사이클 방전 용량은 소량 감소하였으나, 1.5C 이상에서는 비교예 10 대비 향상된 출력 성능을 보이기 시작하며, 2C에서는 보다 우수한 고율 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[292] 한편, 비교예 9는 3회 조사로 패턴의 지름이 증가하여, 전극 탈리에 의해 모든 이차전지에서 전압 이상이 발생하는 등으로 인해 용량 구현이 불가하였다.

[293]

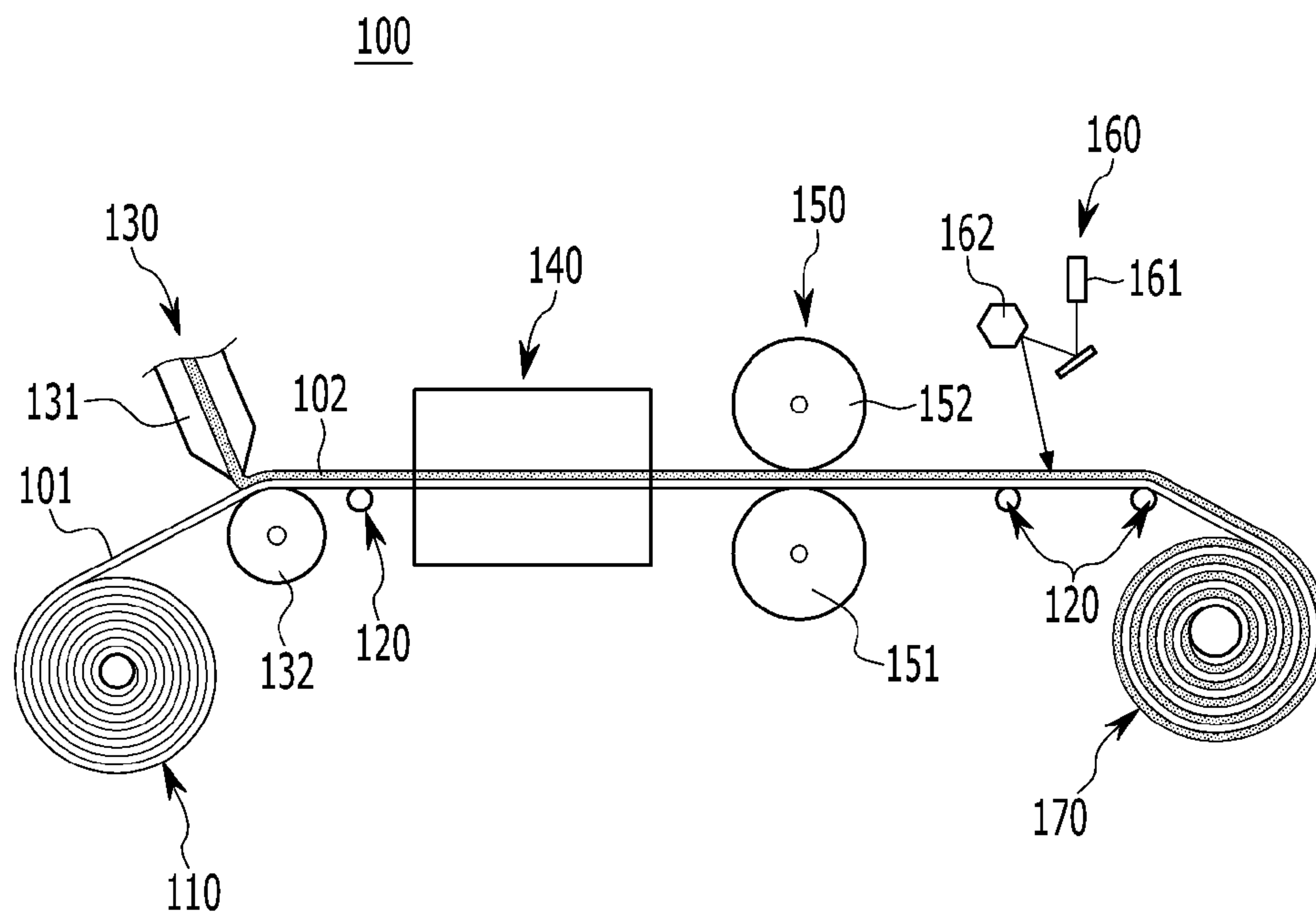
- [294] 부호의 설명
- [295] 100: 전극 제조장치,
- [296] 101: 시트형 집전체,
- [297] 102: 전극 활물질 슬러리,
- [298] 110: 권출기,
- [299] 120: 이송부,
- [300] 130: 코팅부,
- [301] 140: 건조부,
- [302] 150: 압연부,
- [303] 160: 레이저부,
- [304] 170: 권취기.

청구범위

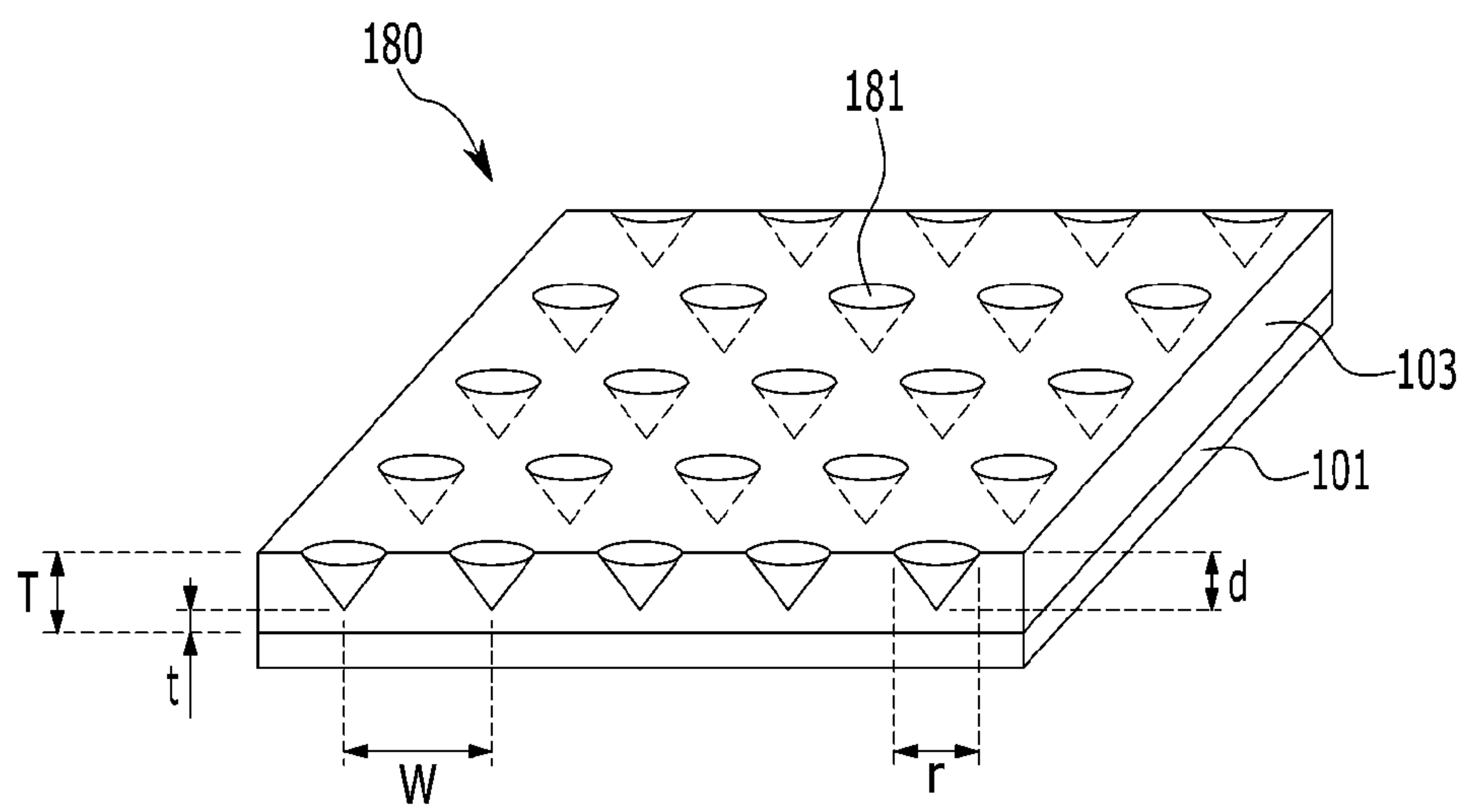
- [청구항 1] 이차전지용 전극을 제조하기 위한 장치로서,
시트형 집전체가 감겨져 있는 롤러 형상의 권출기(unwinder);
상기 시트형 집전체를 연속적으로 이송하는 이송부;
상기 시트형 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질 슬러리를 코팅하는 코팅부;
상기 코팅된 전극 활물질 슬러리를 건조하여 시트형 집전체의 적어도 일면에 전극합제를 형성하는 건조부;
상기 전극합제를 한쌍의 롤러를 통해 압연하는 압연부;
상기 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀(hole)을 형성하여 전극 시트를 제조하는 레이저부;
및
상기 전극 시트를 되감는 롤러 형상의 권취기(rewinder);
를 포함하고,
상기 레이저부는 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하는 전극 제조장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 이송부는 시트형 집전체를 40m/분 내지 80 m/분의 속도로 이송하는 전극 제조장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 나노초 레이저는 하기의 조건 1 내지 4를 만족하는 전극 제조장치:
[조건 1]
출력(Average Power): 26W 내지 100W,
[조건 2]
진동수(Repetition Rate): 28kHz 내지 70kHz,
[조건 3]
펄스 폭(Pulse Duration): 55ns 내지 220ns,
[조건 4]
펄스 에너지(Pulse Energy): 0.28mJ 내지 2.84mJ.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 홀은, 전극합제의 표면부에서부터 시트형 집전체의 방향으로 지름이 작아지는 원뿔형 형태로 형성되는 전극 제조장치.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 홀은, 전극합제의 표면부에서의 지름과, 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이가 1:1 내지 2:1의 비율로 형성되는 전극 제조장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 홀의 전극합제의 표면부에서의 지름은 10 μ m 내지 50 μ m으로 형성되고, 각각의 홀의 간격은 100 μ m 내지 500 μ m로 형성되는 전극 제조장치.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 레이저부는, 폴리곤 미러를 더 포함하여, 레이저

- 에칭시 폴리곤 미러를 통해 에칭하는 전극 제조장치.
- [청구항 8] 이차전지용 전극을 제조하는 방법으로서,
 (a) 활물질을 포함하는 전극 슬러리를 제조하는 과정;
 (b) 상기 전극 슬러리를, 이송되는 시트형 집전체의 적어도 일면에 코팅, 건조하여 전극합제를 형성하고, 이를 압연하는 과정; 및
 (c) 상기 전극합제를 레이저 에칭하여 두께의 단차가 있는 다수의 홀(hole)을 형성하여 전극 시트를 제조하는 과정;
 을 포함하고,
 상기 과정(c)는 나노초 레이저로 각각의 홀(hole)들을 2회 이하의 조사로 형성하는 전극의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 시트형 집전체는 40m/분 내지 80 m/분의 속도로 이송되는 전극의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 나노초 레이저는 하기의 조건 1 내지 4를 만족하는 전극의 제조방법:
 [조건 1]
 출력(Average Power): 26W 내지 100W,
 [조건 2]
 진동수(Repetition Rate): 28kHz 내지 70kHz,
 [조건 3]
 펄스 폭(Pulse Duration): 55ns 내지 220ns,
 [조건 4]
 펄스 에너지(Pulse Energy): 0.28mJ 내지 2.84mJ.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 홀은, 전극합제의 표면부에서부터 시트형 집전체의 방향으로 지름이 작아지는 원뿔형 형태로 형성되고, 전극합제의 표면부에서의 지름과, 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이가 1:1 내지 2:1의 비율로 형성되는 전극의 제조방법.
- [청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 홀의 전극 합제의 표면부에서의 지름은 10 μ m 내지 50 μ m으로 형성되고, 각각의 홀의 간격은 100 μ m 내지 500 μ m로 형성되는 전극의 제조방법.
- [청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 과정 (c)에서 레이저로 에칭시, 폴리곤 미러를 함께 사용하는 전극의 제조방법.
- [청구항 14] 제8항에 따른 전극의 제조방법에 의해 제조된 이차전지용 전극으로서, 상기 전극은, 집전체의 적어도 일면에 전극합제가 형성되어 있고, 상기 전극합제에는, 전극합제의 표면부에서의 지름과 전극합제의 표면부에서 시트형 집전체 방향으로의 깊이의 크기가 1:1 내지 2:1의 비율인 원뿔 형태의 홀이, 두께의 단차를 형성하도록 다수 형성되어 있는 전극.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 홀의 전극합제의 표면부에서의 지름은 10 μ m 내지 50 μ m이고, 각각의 홀의 간격은 100 μ m 내지 500 μ m인 전극.

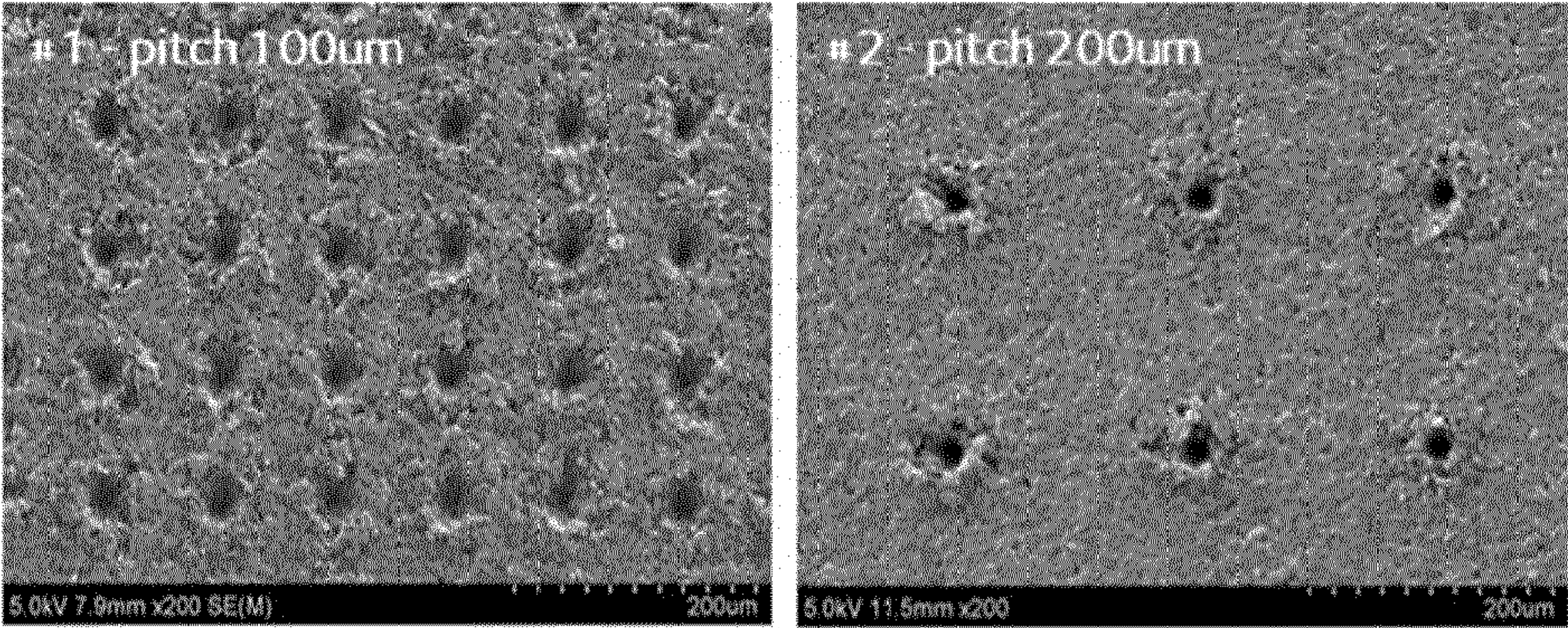
[도1]



[도2]

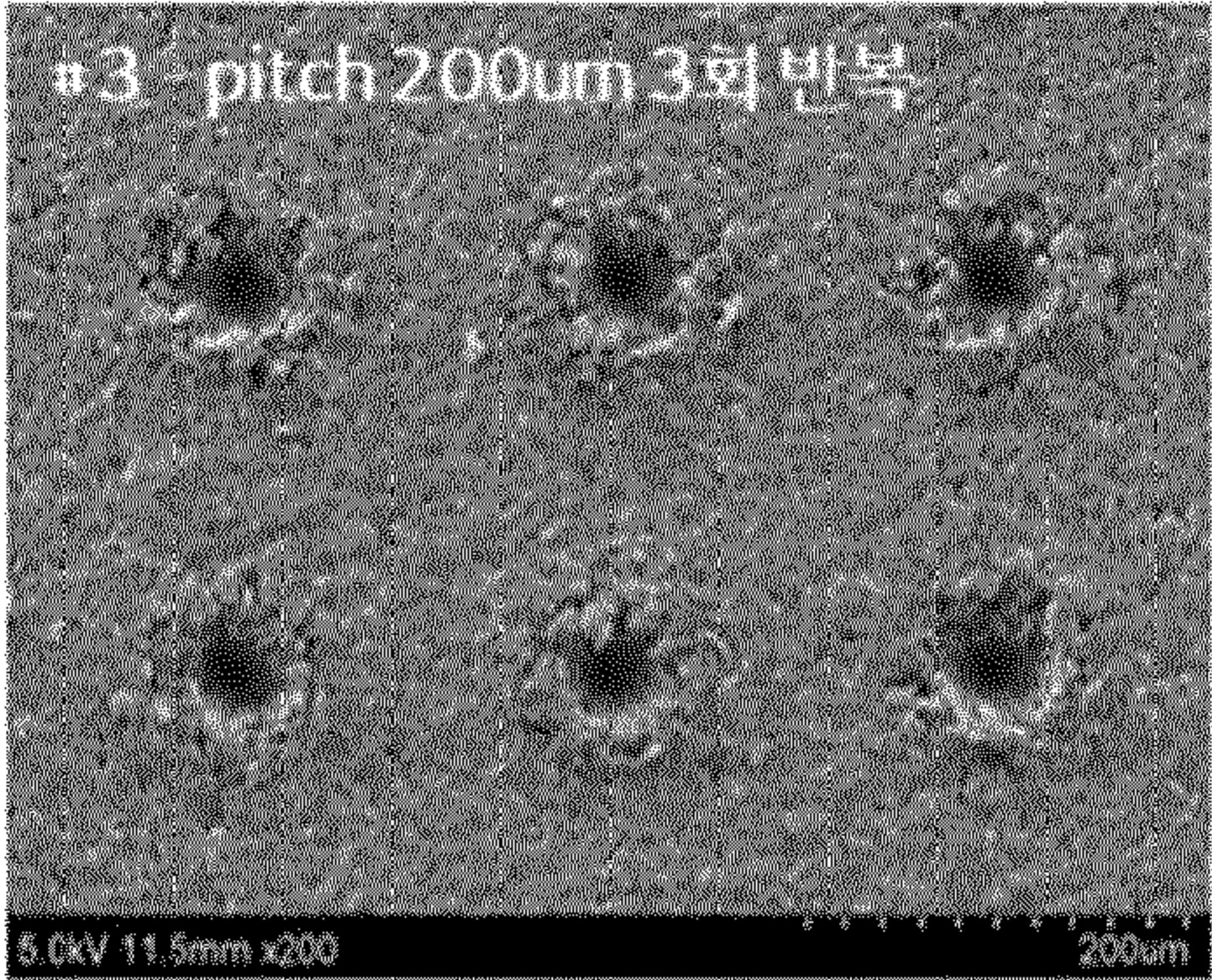


[도3]



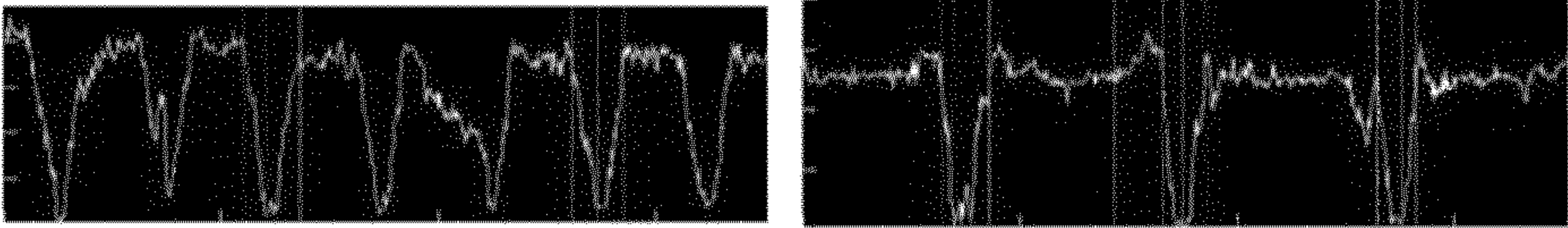
실시예 1

실시예 2



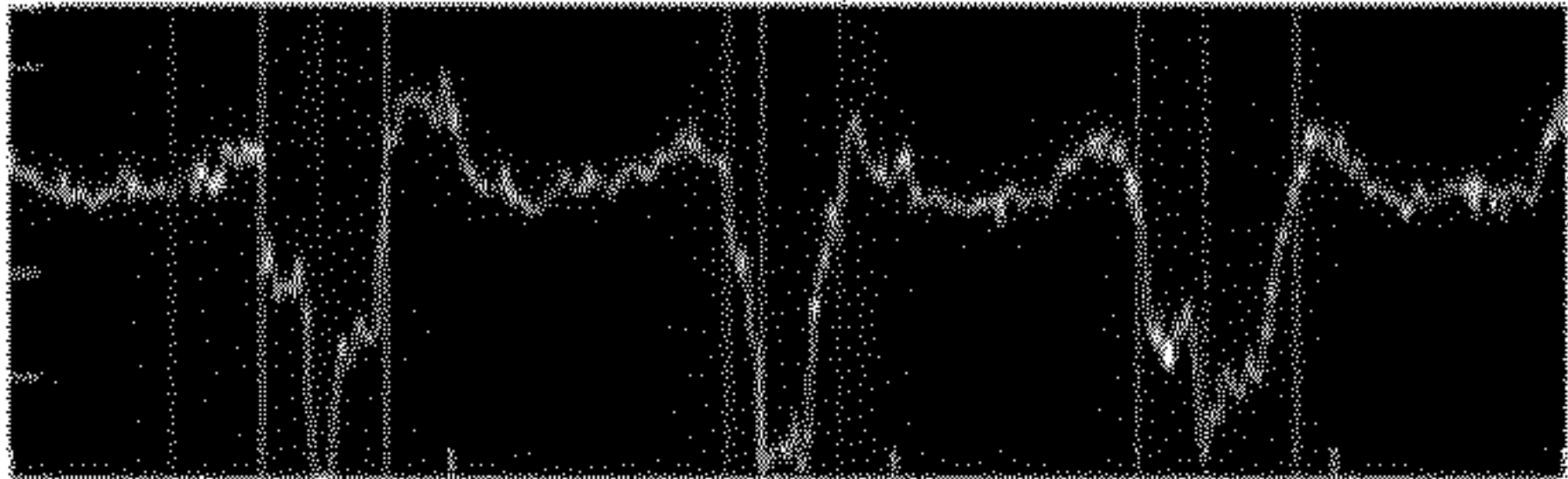
비교예 1

[도4]



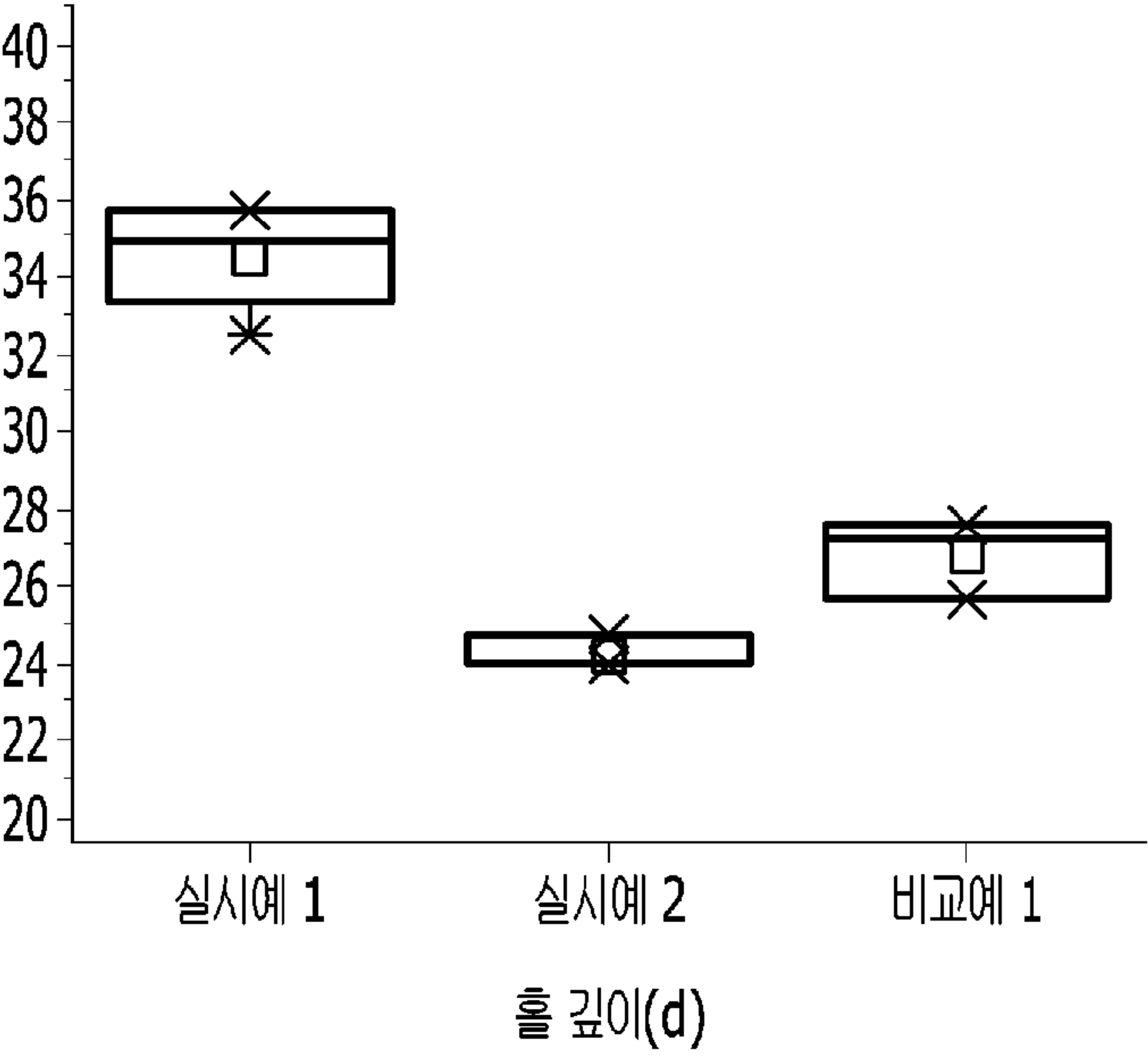
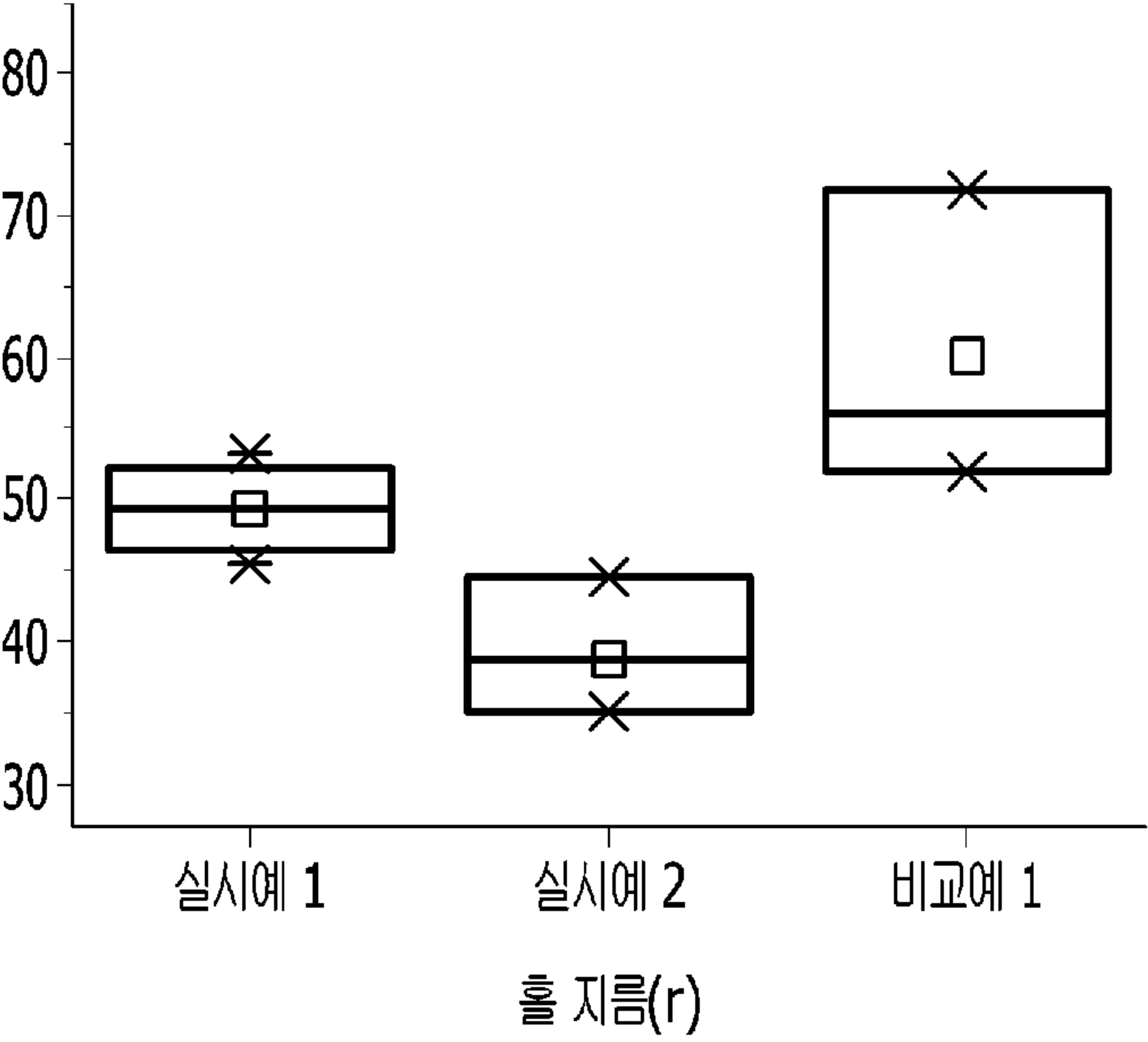
실시예 1

실시예 2

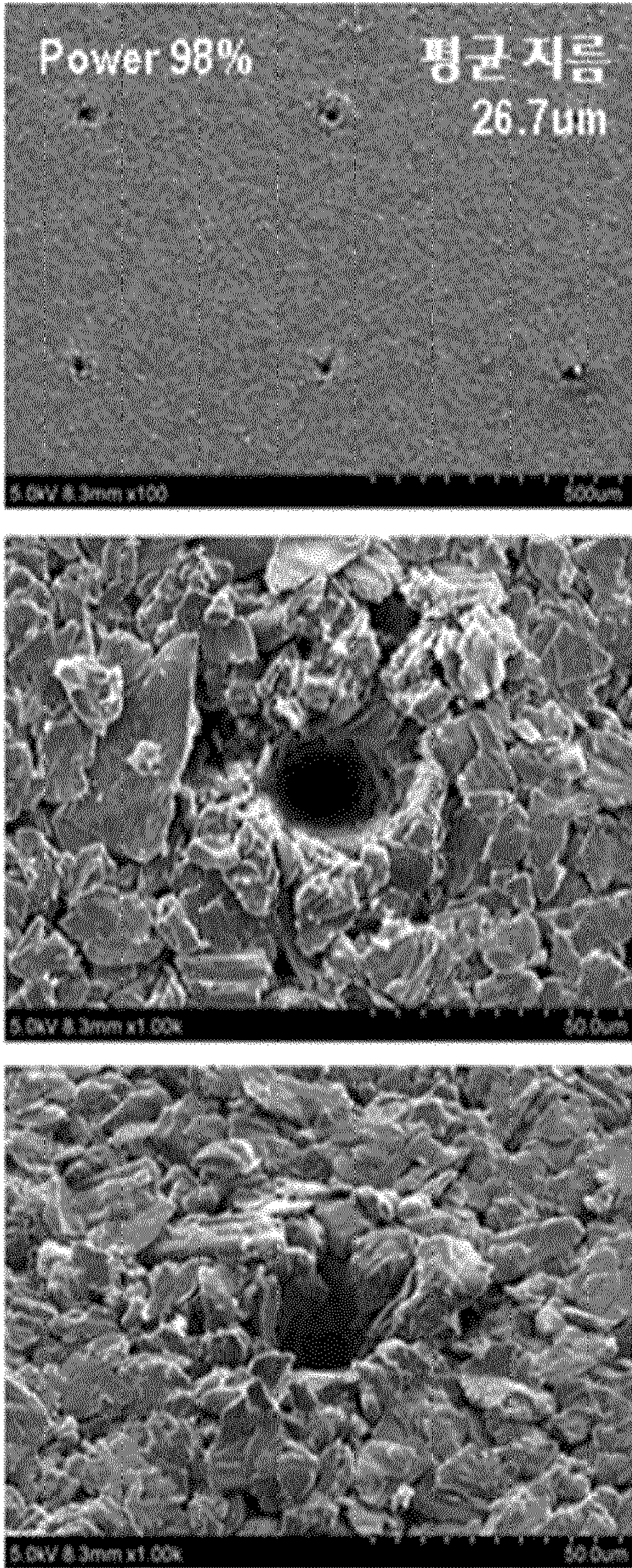


비교예 1

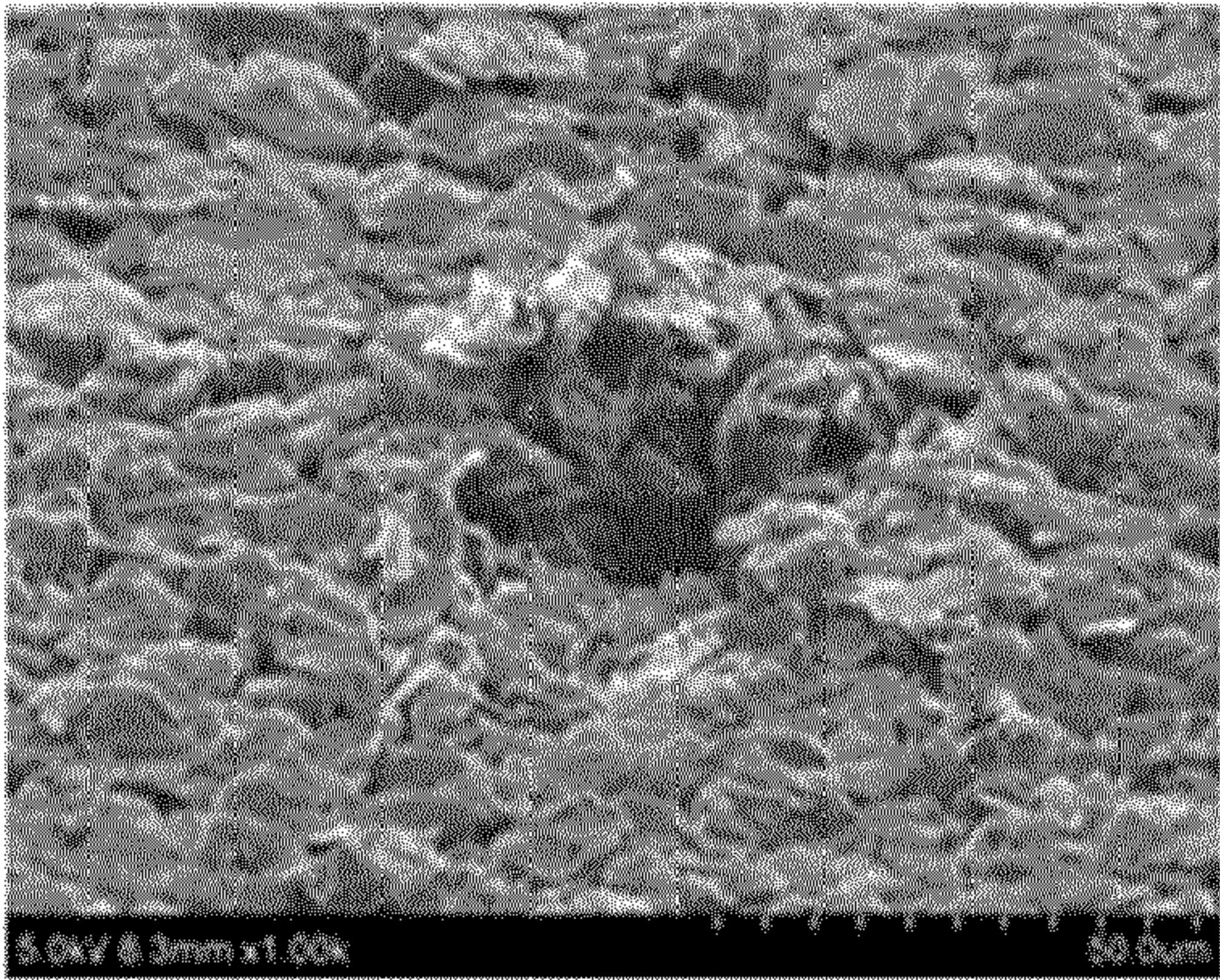
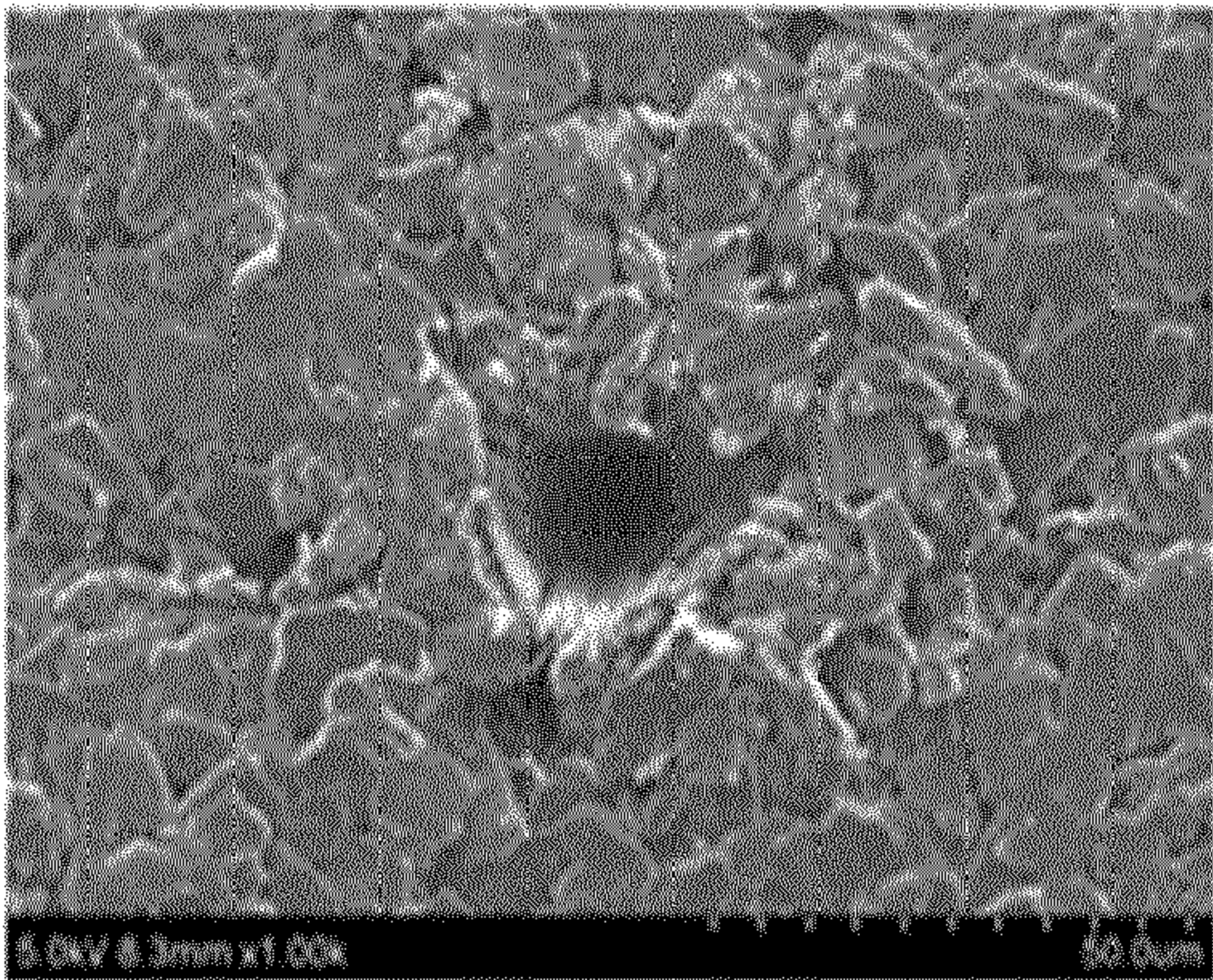
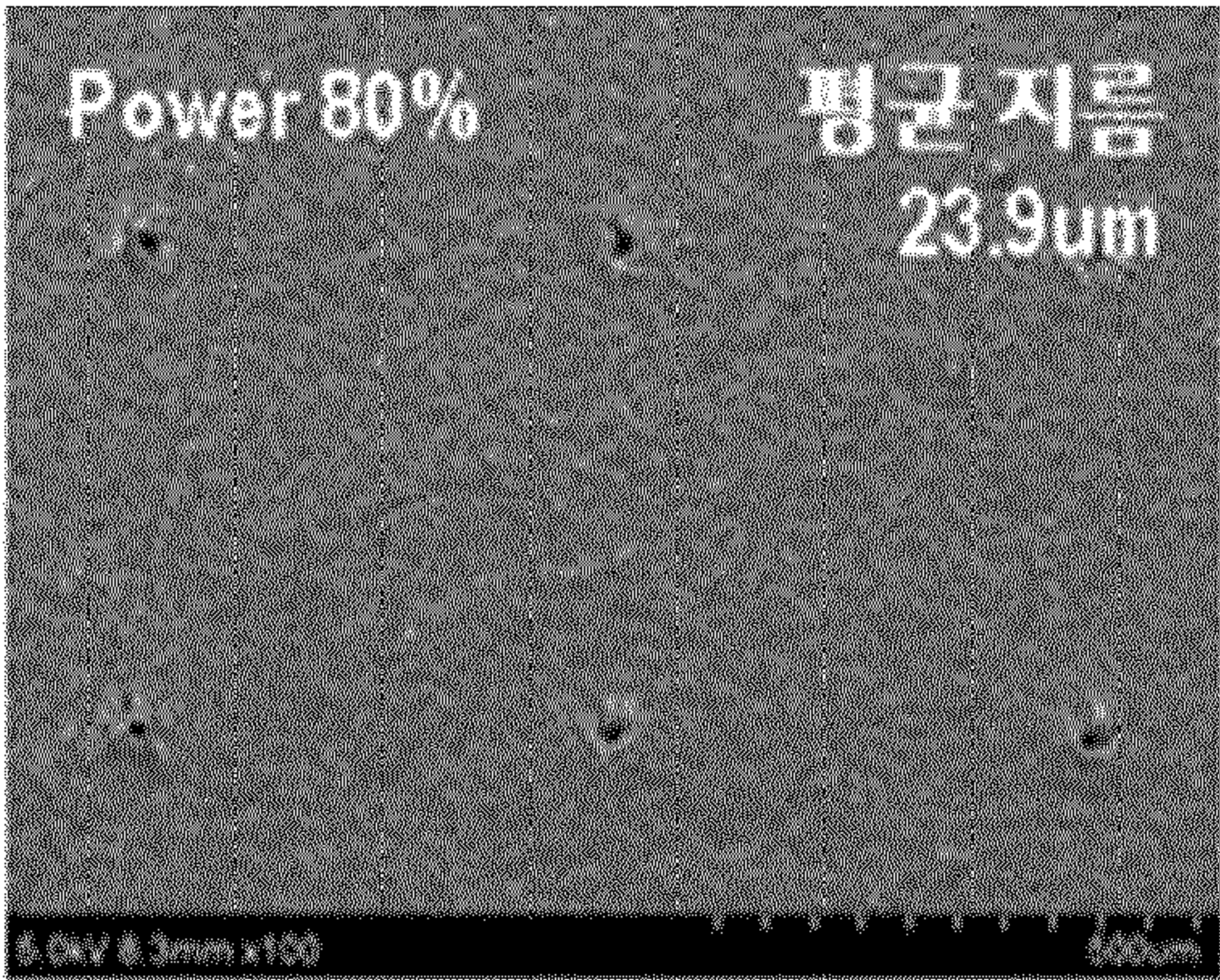
[도5]



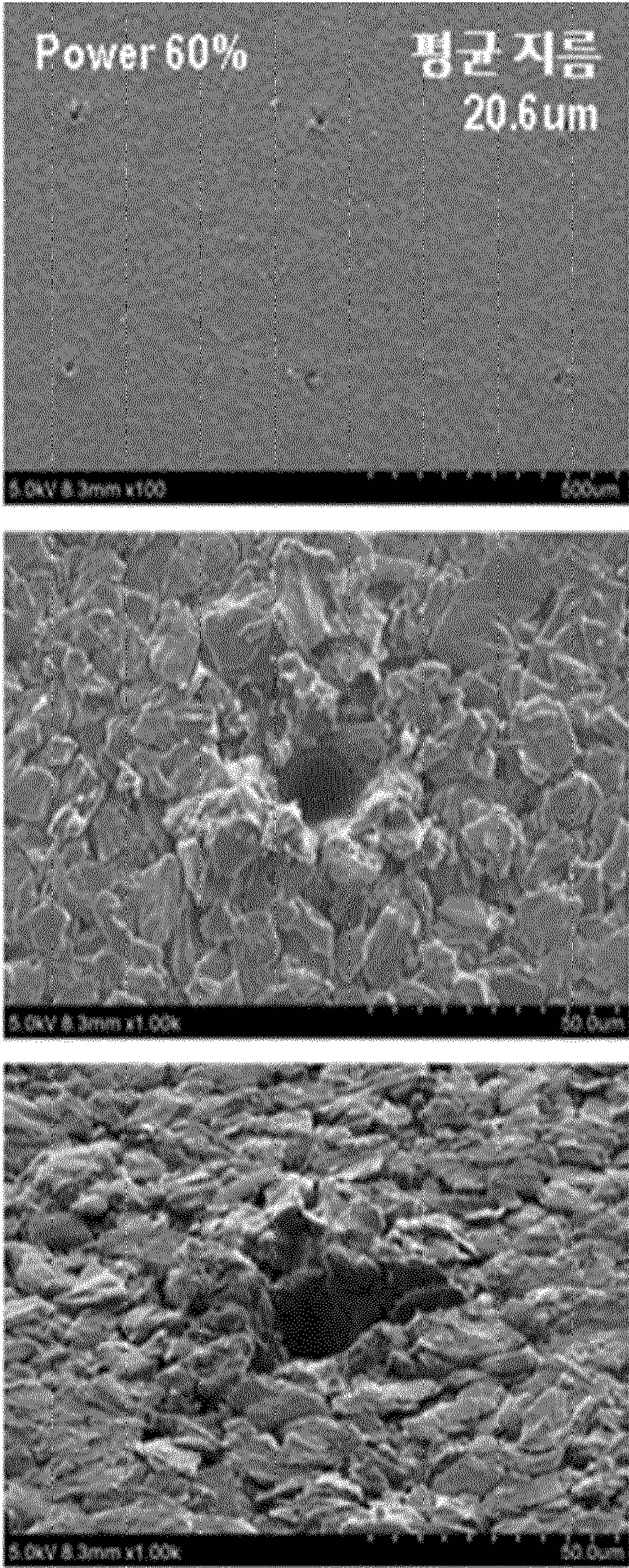
[도6]



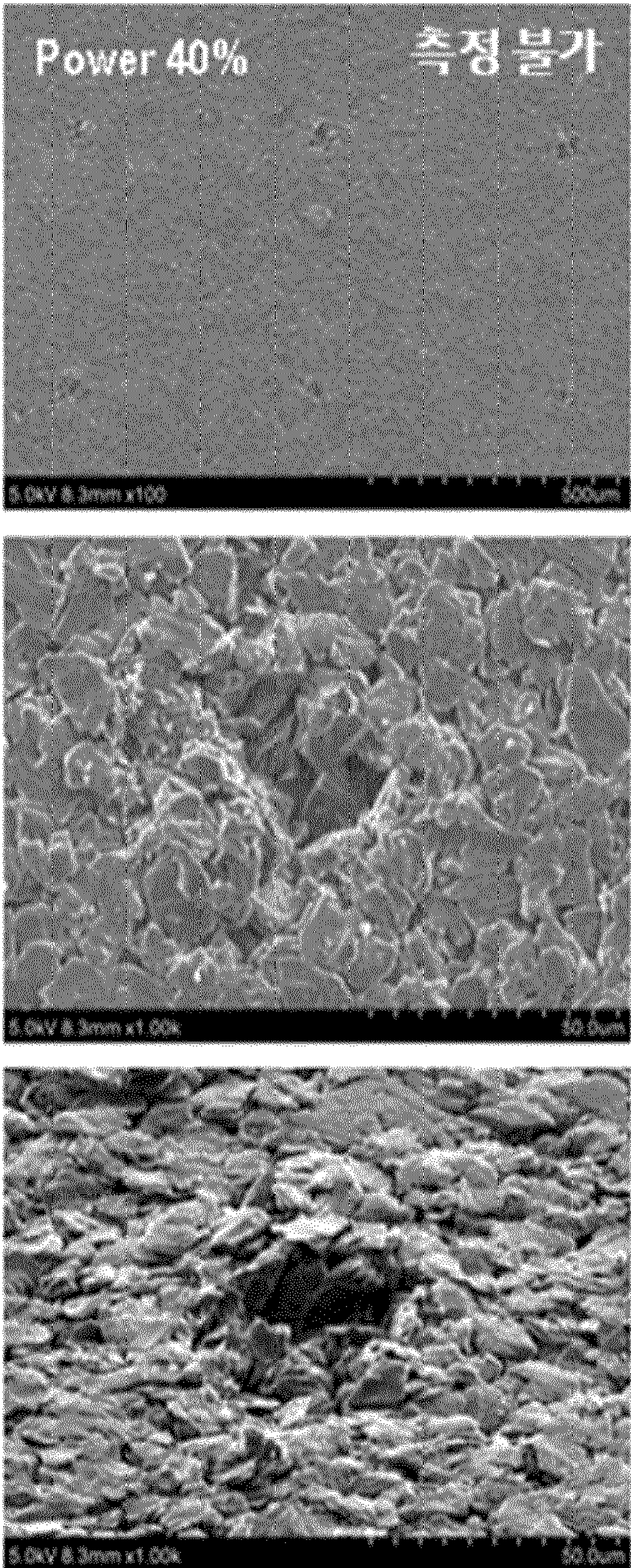
[도7]



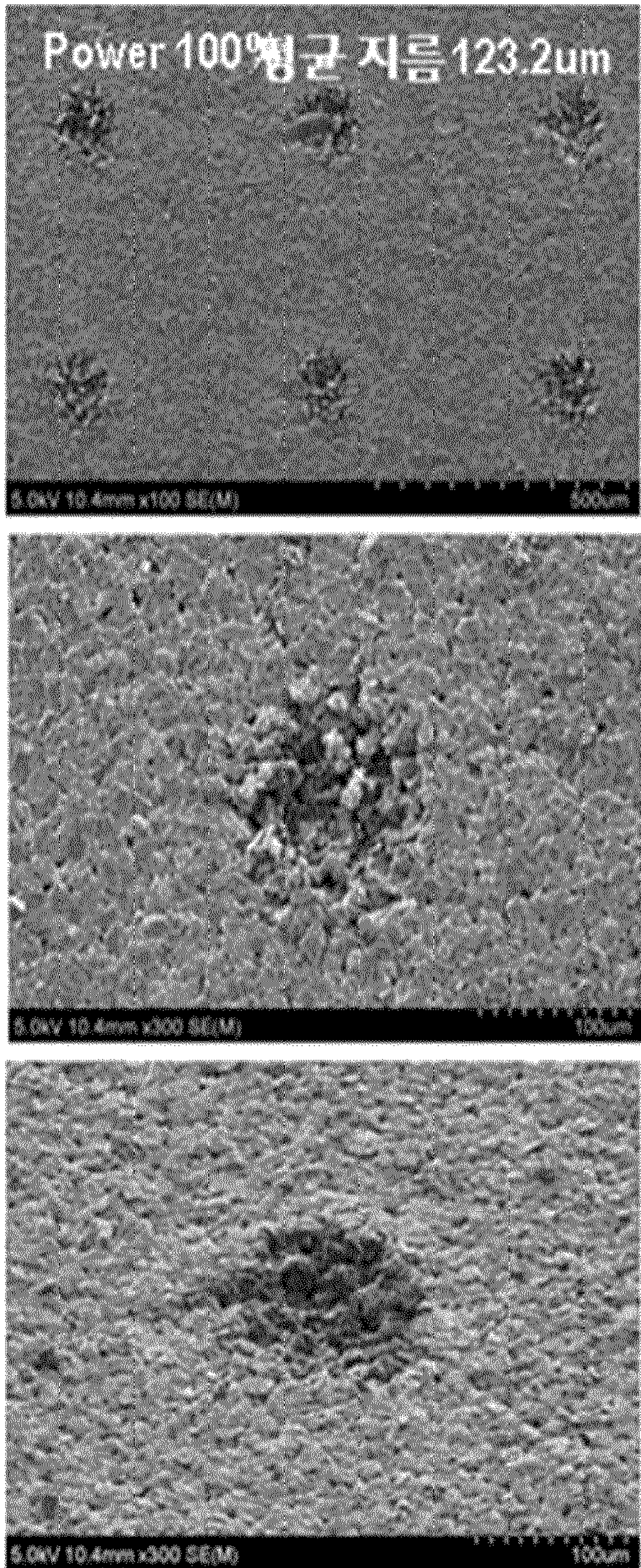
[도8]



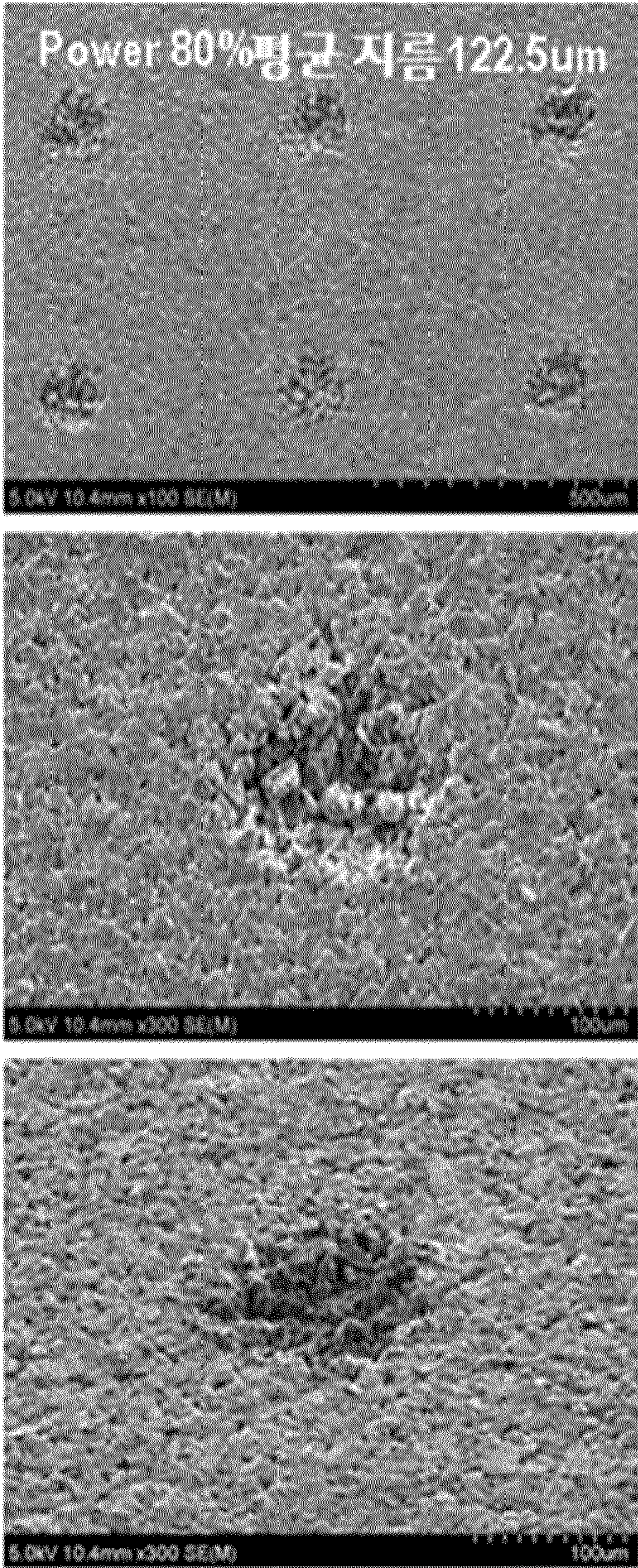
[도9]



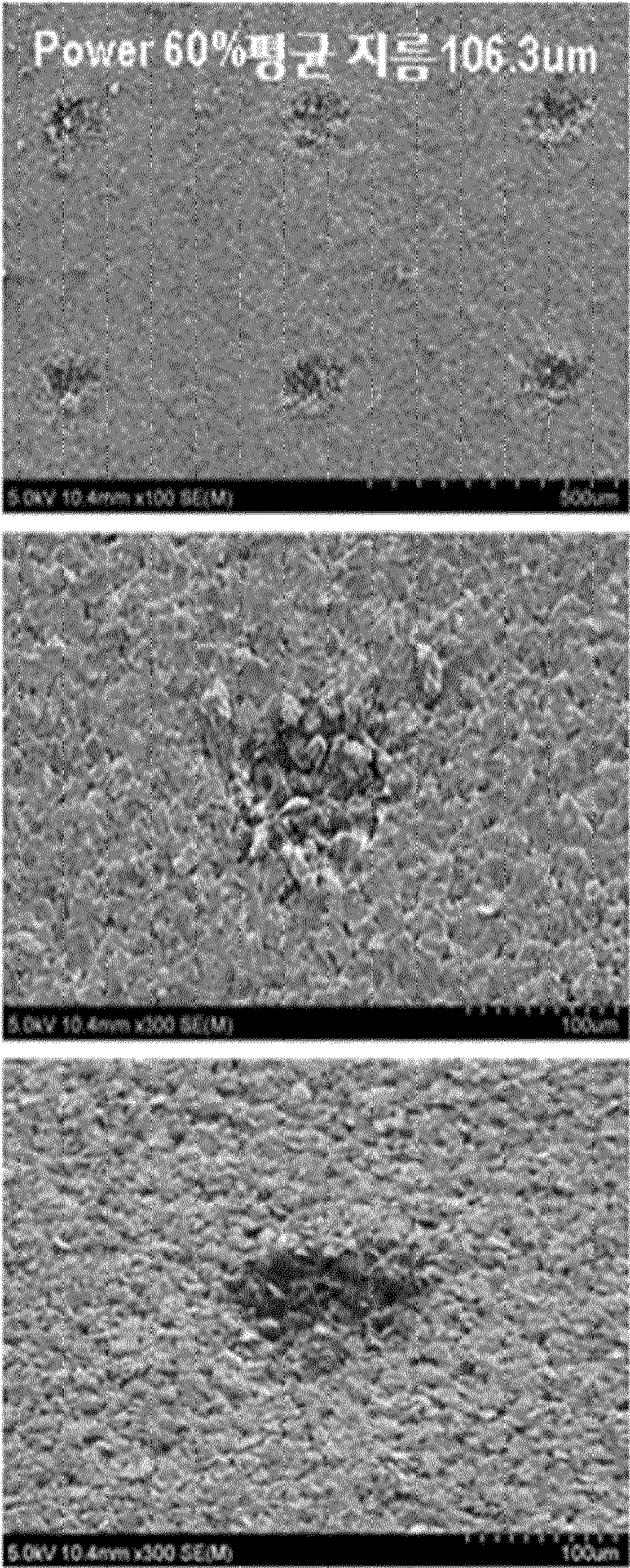
[도10]



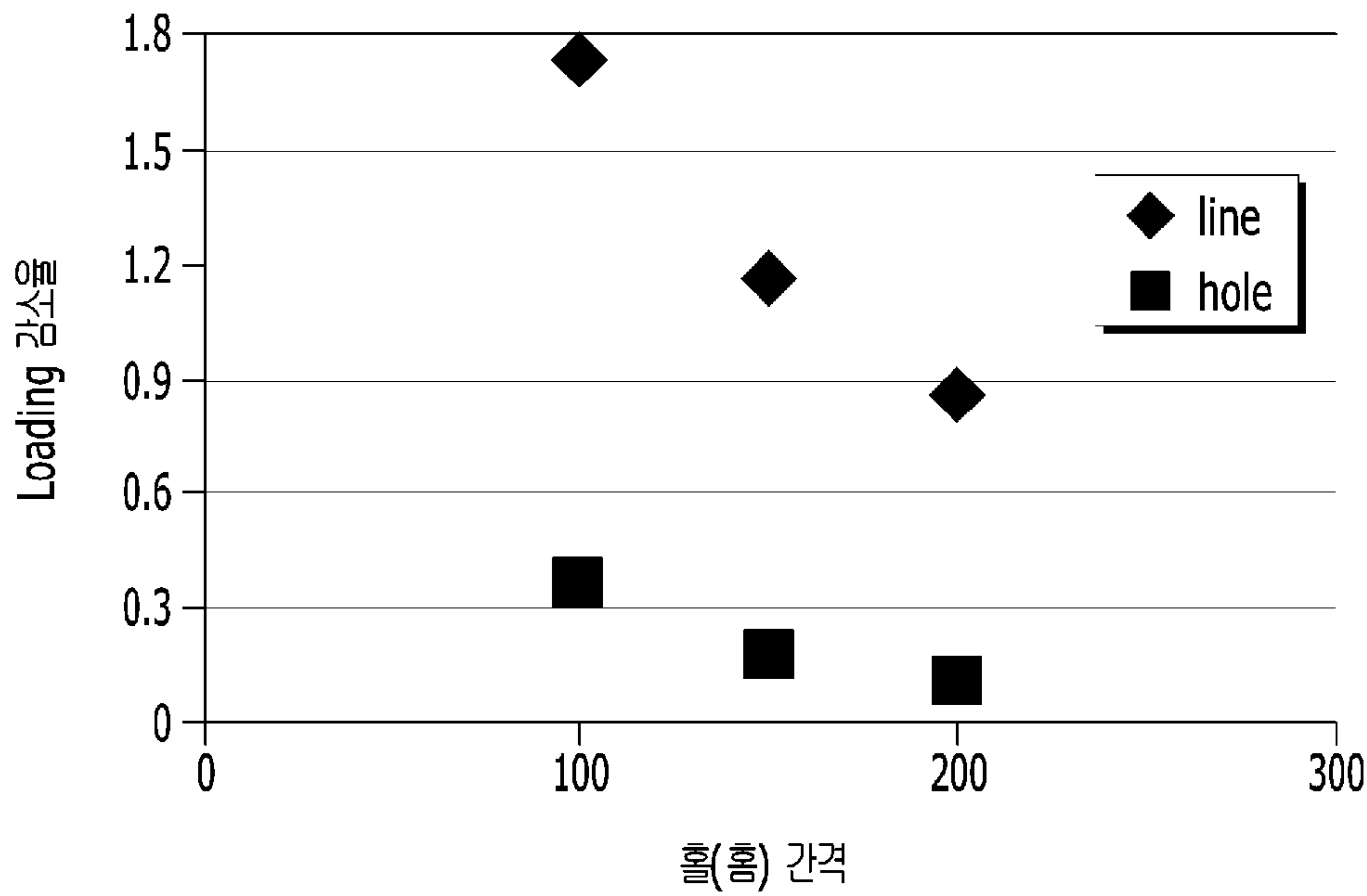
[도11]



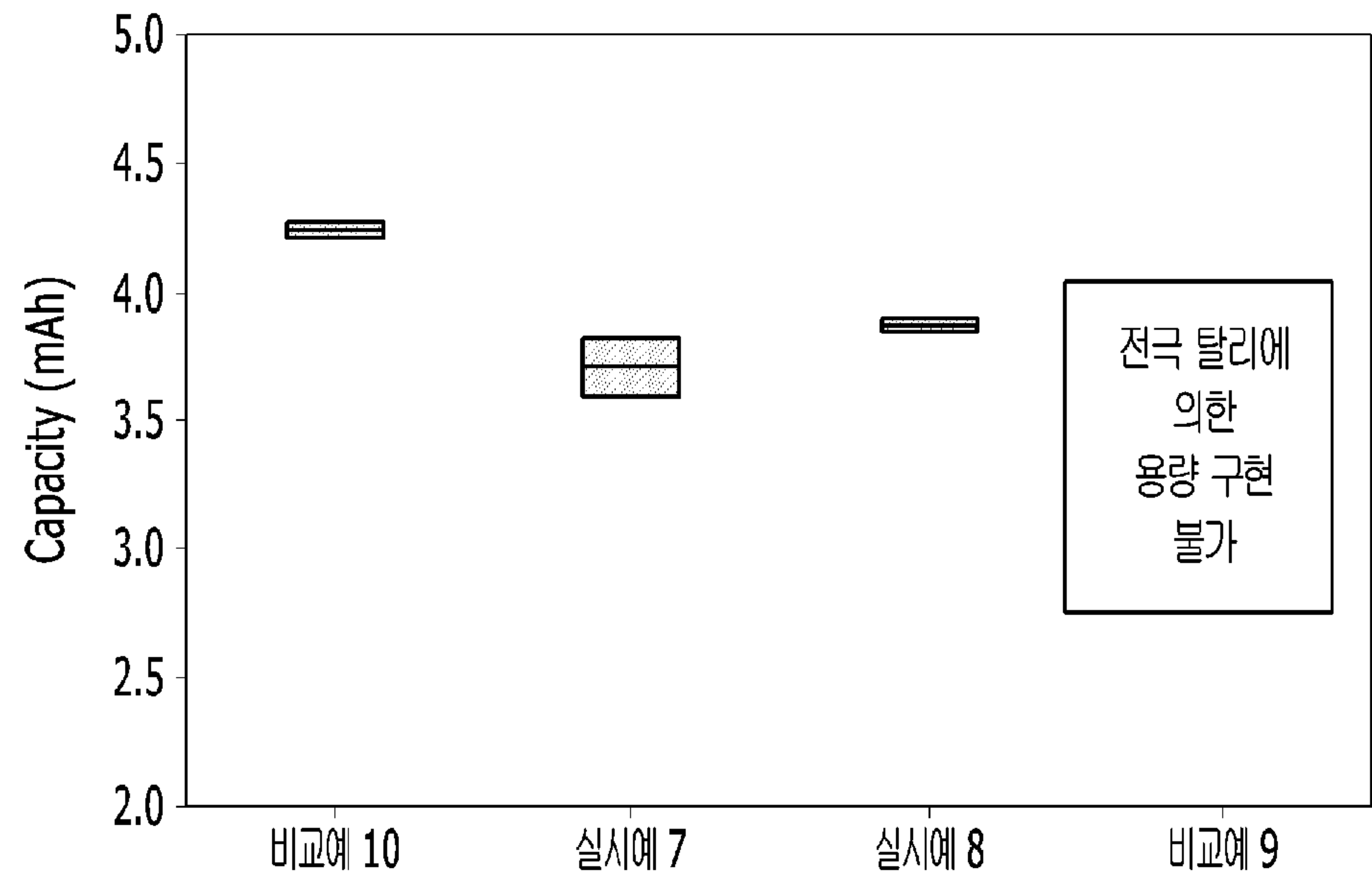
[도12]



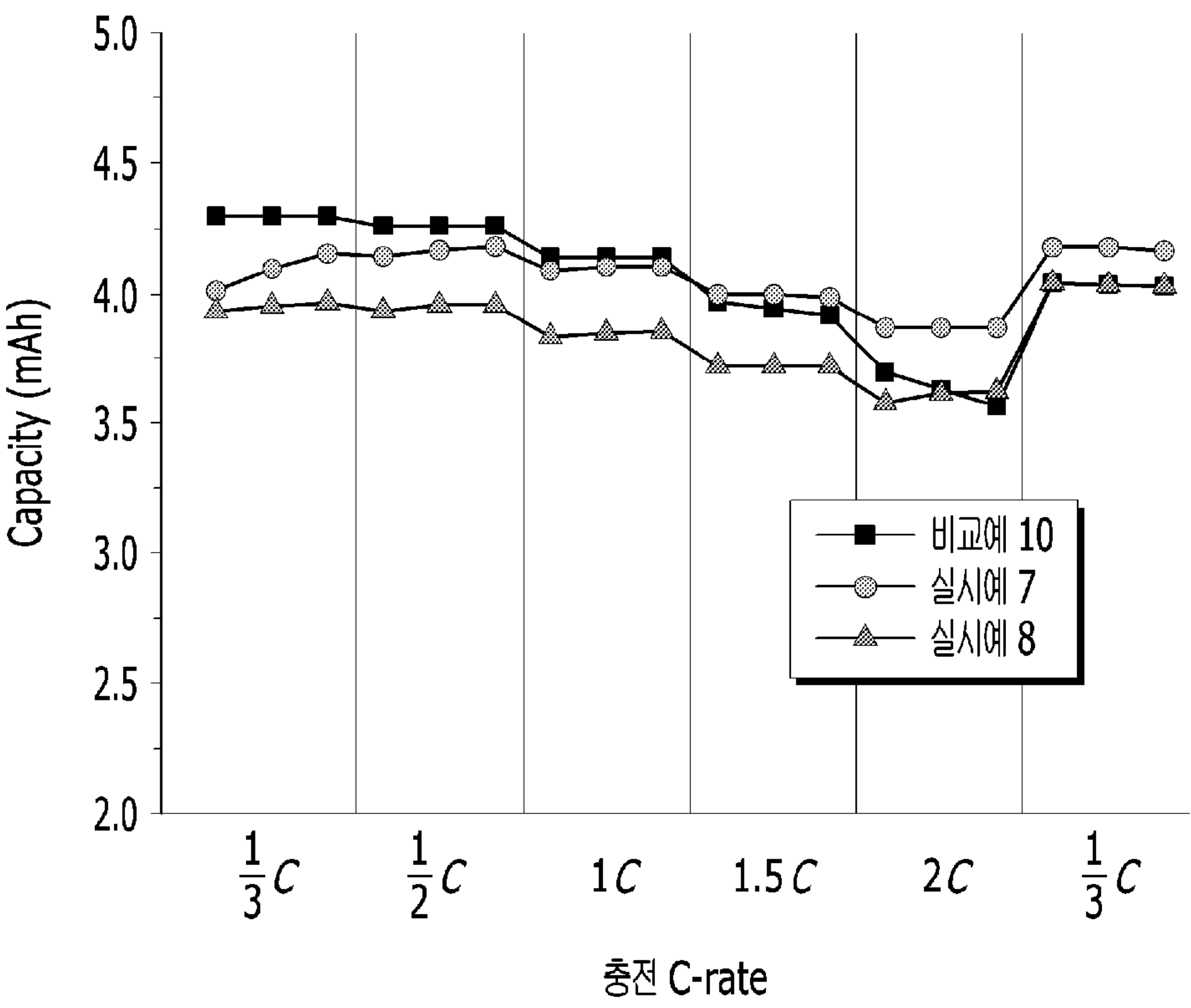
[도 13]



[도 14]



[도15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/012512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i; B23K 26/382(2014.01)i; B23K 26/362(2014.01)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 4/04; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/70; B23K 26/382; B23K 26/362

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 레이저(laser), 코팅(coating), 건조(dry), 압연(press), 홀(hole)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-097925 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 20 May 2013. See claims 1 and 7; paragraphs [0021], [0040], [0055] and [0056]; table 1; and example 3.	8-12,14-15
Y		1-7,13
Y	KR 10-2013-0101174 A (LG CHEM, LTD.) 13 September 2013. See claims 1, 5 and 8.	1-7,13
A	KR 10-2017-0107921 A (LG CHEM, LTD.) 26 September 2017. See claims 1-10.	1-15
A	KR 10-2016-0143109 A (LG CHEM, LTD.) 14 December 2016. See claims 1-9.	1-15
A	JP 09-283116 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD. et al.) 31 October 1997. See claims 1-2.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“D” document cited by the applicant in the international application	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search

31 December 2020

Date of mailing of the international search report

04 January 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/012512

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2013-097925	A	20 May 2013	None			
KR	10-2013-0101174	A	13 September 2013	None			
KR	10-2017-0107921	A	26 September 2017	CN	108352502	A	31 July 2018
				EP	3349274	A1	18 July 2018
				EP	3349274	A4	19 September 2018
				EP	3349274	B1	18 September 2019
				JP	2018-537839	A	20 December 2018
				KR	10-1939327	B1	16 January 2019
				PL	3349274	T3	31 March 2020
				US	10797305	B2	06 October 2020
				US	2018-0337396	A1	22 November 2018
				WO	2017-160085	A1	21 September 2017
KR	10-2016-0143109	A	14 December 2016	KR	10-2040240	B1	04 November 2019
JP	09-283116	A	31 October 1997	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/04(2006.01)i, B23K 26/382(2014.01)i, B23K 26/362(2014.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/04; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/70; B23K 26/382; B23K 26/362

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 레이저(laser), 코팅(coating), 건조(dry), 압연(press), 홀(hole)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2013-097925 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2013.05.20 청구항 1, 7; 단락 [0021], [0040], [0055], [0056]; 표 1, 실시예 3	8-12, 14-15
Y		1-7, 13
Y	KR 10-2013-0101174 A (주식회사 엘지화학) 2013.09.13 청구항 1, 5, 8	1-7, 13
A	KR 10-2017-0107921 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.26 청구항 1-10	1-15
A	KR 10-2016-0143109 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.14 청구항 1-9	1-15
A	JP 09-283116 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD. 등) 1997.10.31 청구항 1-2	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

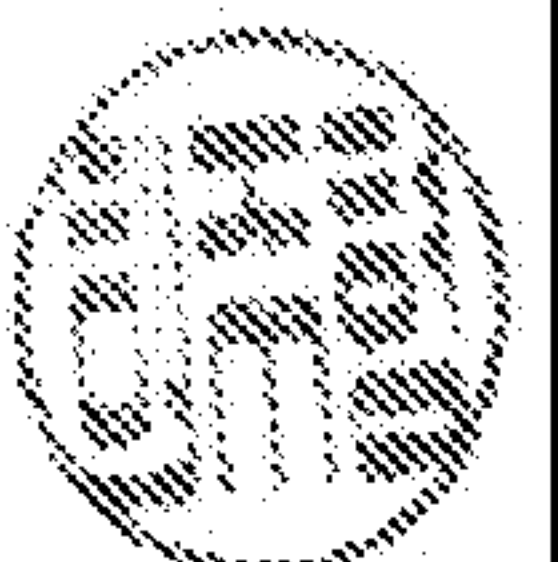
“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일
2020년 12월 31일 (31.12.2020)

국제조사보고서 발송일
2021년 01월 04일 (04.01.2021)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-5373



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-097925 A	2013/05/20	없음	
KR 10-2013-0101174 A	2013/09/13	없음	
KR 10-2017-0107921 A	2017/09/26	CN 108352502 A EP 3349274 A1 EP 3349274 A4 EP 3349274 B1 JP 2018-537839 A KR 10-1939327 B1 PL 3349274 T3 US 10797305 B2 US 2018-0337396 A1 WO 2017-160085 A1	2018/07/31 2018/07/18 2018/09/19 2019/09/18 2018/12/20 2019/01/16 2020/03/31 2020/10/06 2018/11/22 2017/09/21
KR 10-2016-0143109 A	2016/12/14	KR 10-2040240 B1	2019/11/04
JP 09-283116A	1997/10/31	없음	