

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2018 년 6 월 14 일 (14.06.2018)

WIPO | PCT

WO 2018/105807 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/000415

(22) 국제출원일:

2017 년 1 월 12 일 (12.01.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0164544 2016 년 12 월 5 일 (05.12.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 남상철 (NAM, Sang Cheol); 02587 서울시 동대문구 청계천로 471, 101동 1602호, Seoul (KR). 김영상 (KIM, Young Sang); 21986 인천시 연수구 송도문화로 28번길 28, 102동 1704호, Incheon (KR). 김도형 (KIM, Do Hyeong); 37660 경상북도 포항시 남구 희망대로 520, 106동 202호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김진홍 (KIM, Jin Hong); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7동 303호, Gyeongsangbuk-do (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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).

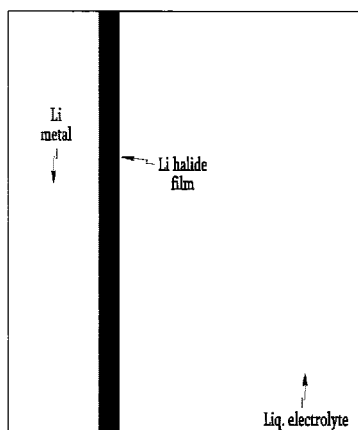
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY MANUFACTURED BY USING SAME METHOD AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME ANODE

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

【도 1】



(57) Abstract: The present specification relates to a method for manufacturing an anode for a lithium secondary battery, comprising the steps of: forming an anode active material layer by coating an anode active material on a current collector; and coating a protective film on the anode active material layer, wherein the step of coating the protective film uses a thermal deposition process.

(57) 요약서: 본 명세서에는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법에 관한 것으로, 집전체 위에 음극 활물질을 코팅하여 음극 활물질층을 형성하는 단계, 및 상기 음극 활물질층 위에 보호막을 코팅하는 단계를 포함하고 상기 보호막을 코팅하는 단계는 열 증착 공정을 이용한다.



WO 2018/105807 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차전지용 음극의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

5 【기술분야】

본 명세서는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【배경 기술】

- 10 최근 휴대용 전자 기기 및 전기 자동차의 구동용 전원으로 리튬 이차전지가 주목 받는다. 유기 전해액을 사용함에 따라 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며 높은 파워를 나타낼 수 있기 때문이다.

- 15 전기 자동차 등에 탑재되는 리튬 이차전지는 경량화 및 부피저감을 통한 에너지 밀도 증대를 필요로 한다. 이를 위해 리튬을 이용한 음극재의 개발이 지속되고 있다.

- 20 탄소계 음극재 용량이 ~370mAh/g인 것에 비해 리튬 음극재 용량은 약 ~3,860mAh/g로, 10배에 가까운 이론 용량을 가질 수 있다. 또한 탄소계 음극재를 포함하는 음극의 두께가 약 50 내지 60 μm 이고, 리튬 음극재를 포함하는 음극의 두께가 약 5 내지 20 μm 이다. 따라서 리튬 음극재를 포함하는 경우 리튬 이차전지의 부피를 1/3이상 감소시킬 수 있다.

그러나 리튬을 음극재로 사용하는 경우 1) 덴드라이트(dendrite)가 형성되고, 2) 데드 리튬(dead Li)이 발생하며, 3) 부피가 팽창하는 문제점이 발생한다.

- 25 고 전류 밀도의 충전 및 방전 과정 중, 리튬 음극의 표면에서 리튬 덴드라이트가 발생한다. 이러한 리튬 덴드라이트는 분리막을 관통하여 양극과의 쇼트를 야기하거나, 표면적의 증가로 인해 음극과 전해질 간의 반응에 의한 박막(SEI)을 지속적으로 형성하여 전해액 고갈을 야기하고 데드 리튬의 발생을 야기할 수 있다. 이에 따르면 전지의 사이클 효율이
- 30 감소한다.

리튬 이온 전지에서 탄소계 음극재를 리튬으로 대체할 경우 중량당, 부피당 에너지밀도를 증가시킬 수 있으나, 충전 및 방전 중 형성되는 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하는 것이 필요한 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

5 【기술적 과제】

본 발명은 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하는 보호막 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법, 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

또한, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한
10 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 일 실시예에 따른 집전체 위에 음극 활물질을 코팅하여
15 음극 활물질층을 형성하는 단계, 및 상기 음극 활물질층 위에 보호막을 코팅하는 단계를 포함하고 상기 보호막을 코팅하는 단계는 열 증착 공정을 이용한다.

상기 보호막은 약 10 nm 내지 약 500nm의 두께로 형성될 수 있다.

상기 음극 활물질층을 형성하는 단계와 상기 보호막을 형성하는 단계
20 중 적어도 하나는 진공에서 수행될 수 있다.

상기 보호막을 형성하는 단계는 챔버를 개방하고 수행될 수 있다.

상기 집전체는 구리, 금, 니켈 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

상기 음극 활물질은 리튬, 리튬 합금, 및 탄소재를 포함하는
25 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

상기 보호막은 리튬할라이드일 수 있다.

상기 음극 활물질층은 제1 보트를 이용하여 형성되고, 상기 보호막은 제2 보트를 이용하여 형성되며, 상기 제1 보트와 상기 제2 보트 사이에 격벽이 위치할 수 있다.

30 상기 음극 활물질층은 상기 보호막과 직접 접촉할 수 있다.

일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극은 전술한 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막을 포함하고 상기 음극은 전술한 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

【발명의 효과】

전술한 실시예에 의하면 보호막이 균일하게 형성되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법을 제공할 수 있으며, 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 음극 및 리튬 이차전지는 리튬 덴드라이트 형성을 억제하고 전지의 충방전 수명이 증대될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 개략적인 단면 이미지이다.

도 2는 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법에 따른 개략적인 단면 이미지이다.

도 3은 실시예 1의 풀 스트리핑(Full stripping) 테스트 결과 그래프이다.

도 4 내지 도 10은 실시예 및 비교예에 따른 전지의 충전/방전 평가 그래프이다.

도 11 내지 도 13은 실시예 및 비교예에 따른 ESCA 뎁스 프로파일(depth profile) 측정 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다만, 본 기재를 설명함에 있어서, 이미 공지된 기능 혹은 구성에 대한 설명은, 본 기재의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.

본 기재를 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로 본

기재가 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서 설명의 편의를 위해 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

리튬 이차전지는 사용하는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지(이하, "리튬 이차전지"라 칭함), 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

보다 구체적으로, 리튬 이차전지는 음극, 양극 및 분리막을 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기에 수납하여 구성될 수 있다.

음극은 집전체 및 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함할 수 있다. 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 집전체, 집전체 위에 형성된 음극 활물질층, 음극 활물질층 위에 형성된 보호막을 포함할 수 있다.

일 실시예에 따른 음극은 집전체에 음극 활물질을 코팅하여 음극 활물질층을 형성하는 단계, 및 음극 활물질층 위에 보호막을 형성하는 단계를 통해 제조될 수 있다.

음극 집전체로는 구리, 금, 니켈, 및 이들의 합금을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

음극 활물질로는, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬, 리튬 합금, 탄소재, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 및 전이 금속 산화물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

음극 활물질층을 형성하는 방법은 음극 활물질을 집전체 상에 직접

코팅하는 방법을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않고 음극 활물질을 별도의 지지체 상부에 코팅하고 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 필름을 집전체상에 라미네이션하는 방법을 사용할 수도 있다.

여기에서 지지체는 음극 활물질층을 지지할 수 있는 어떠한 물질도

- 5 가능하며, 일 예로 마일라 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름일 수 있다.

보호막은 리튬할라이드를 포함할 수 있으며, 일 예로 플루오르화리튬(LiF)일 수 있다. 리튬할라이드는 밴드갭이 크며 UV optics에 일반적으로 사용하는 물질로써, 녹는점이 845°C로 비교적 낮아,

- 10 진공 열 증착법에 적합할 수 있다.

일 실시예에 따른 보호막은 열 증착 공정을 이용하여 균일한 두께를 가지도록 형성될 수 있다. 보호막은 약 10 nm 내지 약 500nm의 두께로 균일하게 형성될 수 있다. 보호막은 음극 활물질층과 직접 접촉할 수 있으며, 보호막과 음극 활물질층 사이에 이물질 또는 이에 따른 이물질층이

- 15 위치하지 않는다.

보호막은 리튬 덴드라이트의 형성에 따른 전지의 성능 저하를 방지하고, 충방전을 거듭하더라도 고용량 특성이 안정적으로 발현되어, 수명 특성 및 안정성이 우수한 리튬 이차전지를 제공한다.

- 20 보호막을 형성하는 단계는 열 증착 공정을 이용할 수 있다. 열 증착 공정은 실시예에 따라 음극 활물질을 형성하는 단계와 동일한 조건이거나 동일하지 않은 조건에서 진행될 수 있다. 일 예로, 진공 상태에서의 열 증착 공정의 경우 보호막의 두께 및 표면 제어에 유리하며 제조 공정이 단순할 수 있다.

- 25 진공이 아닌 상태에서 보호막을 형성하는 경우, 리튬 박막은 대기 중의 질소, 산소, 미세한 수분등과 반응하여, Li_3N , LiOH , Li_2O , Li_2CO_3 등의 피막을 형성할 수 있다. 상기 피막에 의해 전지의 신뢰성 및 성능이 저하될 수 있다. 이와 같이 형성된 피막은 저항층으로 작용하면서 리튬 덴드라이트의 성장을 방지할 수 있다.

- 30 이하에서는 전술한 음극을 제외한 리튬 이차전지의 양극 및 분리막에 대해 개략적으로 설명한다.

본 발명의 실시예에 따른 양극은 집전체 및 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.

양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

- 5 구체적으로는 알루미늄, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

양극 활물질층은 바인더 및 도전재 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

- 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극
10 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 일 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴
15 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

- 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면
20 어떠한 것도 사용가능하며, 일 예로, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여
25 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- 리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 분리막이 위치할
30 수 있다.

분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 분리막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 분리막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 분리막 등과 같은
5 혼합 다층막이 사용될 수 있다.

또한 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B-와 같은 구조의 염으로, A+는 Li+, Na+, K+와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B-는 PF₆-, BF₄-, Cl-, Br-, I-, ClO₄-, AsF₆-, CH₃CO₂-, CF₃SO₃-, N(CF₃SO₂)₂-, C(CF₃SO₂)₃-와 같은 음이온 또는
10 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마-부티로락톤(γ -부티로락톤)
15 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해또는 해리된 것이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하에서는 비교예 1 및 실시예 1 내지 8을 통해 본 발명에 따른 전지의 성능을 살펴본다.

20

비교예 1

20 μm 두께의 구리 집전체를 기판으로 사용하였다. 1.7 g의 리튬(Honzo metal, Japan)을 몰리브덴 보트(Molybdenum boat)에 장입한 후, 진공 열 증착법을 이용하여 구리 집전체 위에 10 μm 두께의 리튬을 5 cm x
25 5 cm 면적으로 균일하게 증착하였다.

초기 진공도는 7×10^{-7} torr 이하로 유지하였고, 증착 시 압력은 6 내지 8×10^{-6} torr에서 진행하였다. 리튬의 증착 속도는 3 nm/sec로 일정하게 유지하였으며, 리튬 박막의 균일도 향상을 위해 기판을 4 rpm으로 회전시켰다. 상기 공정은 듀포인트(dew point)가 -45 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지되는
30 드라이룸에서 진행되었으며, 드라이룸 내의 대기를 이용하여 환기시킨 이후

리튬을 준비하였다.

실시예 1: ex-situ LiF 박막 코팅 16nm

- 비교예 1에서 형성된 10um의 리튬 박막 상부에 리튬할라이드 중
5 하나인 플루오르화리튬(LiF)을 코팅하였다. 플루오르화리튬(TASCO, 3N, 3-6mm)을 증착하기 위한 초기 진공도는 리튬 박막의 증착시 조건과 동일하며, 3 nm/min의 증착 속도로 16nm의 LiF 코팅층을 증착하였다. 이를 제외하고는 비교예 1과 동일하다.

10 실시예 2: ex-situ LiF 박막 코팅 50nm

실시예 1과 동일한 조건 하에서, 리튬 박막 위에 50nm의 플루오르화리튬을 증착하였다.

실시예 3: ex-situ LiF 박막 코팅 80nm

- 15 실시예 1과 동일한 조건 하에서, Li 박막 위에 80nm의 LiF 코팅층을 증착하였다.

실시예 4: in-situ LiF 박막 코팅 16nm

- 실시예 1과 동일한 조건 하에서, 구리 기관 위에 10um의 리튬 박막을
20 증착한 이후에 진공을 유지하면서 바로 플루오르화리튬을 16nm 두께로 증착하였다.

실시예 5: in-situ LiF 박막 코팅 50nm

- 실시예 4과 동일한 조건 하에서, 10um의 리튬 박막 위에 50nm의
25 플루오르화리튬을 증착하였다.

실시예 6: in-situ LiF 박막 코팅 80nm

- 실시예 4와 동일한 시험 조건하에서, 10um의 리튬 박막 위에 80 nm의
플루오르화리튬을 증착하였다.

전술한 비교예 1 및 실시예 1 내지 6은 다음 표 1에 정리된 바와 같다.

【표 1】

	리튬 박막	기판	보호막	비고
비교예1	Li 10um	구리 20um	없음	
실시예1	Li 10um	구리 20um	LiF 16nm	챔버 개방 후 LiF 재증착
실시예2	Li 10um	구리 20um	LiF 50nm	챔버 개방 후 LiF 재증착
실시예3	Li 10um	구리 20um	LiF 80nm	챔버 개방 후 LiF 재증착
실시예4	Li 10um	구리 20um	LiF 16nm	진공 상태에서 연속으로 LiF 증착
실시예5	Li 10um	구리 20um	LiF 50nm	진공 상태에서 연속으로 LiF 증착
실시예6	Li 10um	구리 20um	LiF 80nm	진공 상태에서 연속으로 LiF 증착

5 코인셀 제조 및 전기화학 성능 평가

전술한 비교예 1, 실시예 1 내지 6에 대한 리튬 박막을 이용하여 코인셀을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다. Coin 2032로 제조하였고, 양극은 구리 집전체에 증착된 리튬 박막을 직경 14 mm로 편칭하여 사용하고, 음극은 500 um두께의 리튬 포일(Honjo)을 직경 16mm로 편칭하였다. 그리고 양극과 음극 사이에 PP(polypropylene, 25um, celgard) 재질의 분리막을 두고 asymmetric cell을 제조하였다. 전해액으로는 EC:EMC = 3:7 (v/v)에 1M LiPF₆(솔브레인)를 용해시켜 사용하였으며 별도의 첨가제는 사용하지 않았다.

한편 코팅막 적용 전/후의 전기화학 성능을 평가하기에 앞서 증착된 리튬 박막이 음극으로 활용가능한지에 대해 살펴보았다. 구체적으로, 비교적 낮은 전류밀도에서 리튬박막을 모두 스트리핑(stripping)시켜 용량 발현율(%)을 측정하였다. 용량 발현율은 10um 두께로 증착된 리튬박막에 대해 증착전/후의 무게를 측정하고, 상기 무게 차이로부터 증착된 리튬의 무게를 산출하였다. 이로부터 이론용량(Q_0)를 계산하였으며, 풀 스트리핑 테스트로부터 실제용량(Q_1)을 측정하였다.

도 3에 나타난 바와 같이, 용량에 대한 전압 테스트 결과는 증착된 리튬 박막의 두께로부터 이론적으로 1.931mAh/cm²의 용량이 계산되었으며,

실제 측정된 값은 $1.929\text{mAh}/\text{cm}^2$ 로 용량 발현율이 99.9%를 나타냄을 확인하였다. 이때 측정조건은 $0.166\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하였고, 전압이 1V가 되는 시점에서 측정을 종료하였다.

- 이후 전기화학 성능을 평가하기 위해 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서
5 충/방전(Toyo) 실험을 진행하였고, 충/방전 시간은 60분으로 충 충/방전 심도는 각각 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 였다. 중단전압은 +1V, -1V로 설정하였다.

- 도 4 내지 도 10은 각각 비교예 1, 실시예 1 내지 6에 따른 리튬 박막의 충전/방전 테스트 결과 그래프이다. 충/방전 심도 기준은 초기 충전시 약 $5\mu\text{m}$ 두께의 리튬이 리튬 박막 표면에 충전되었다가 다시
10 방전되는 조건이다.

초기 10 사이클까지는 비교예 1 및 실시예 1 내지 6 모두 저항의 큰 증가 없이 유사한 전압 곡선(voltage profile)을 보이고 있으며, 충/방전이 원활하게 이루어짐을 알 수 있다.

- 반면 10 사이클 이후부터는 $10\mu\text{m}$ 의 리튬 박막(양극) 기준에서 충전
15 시에 큰 저항 변화가 없는 반면, 방전 시에 종료 단계에서 전압이 급격히 증가함을 알 수 있다. 충전/방전을 거치면서 방전시에 기존 리튬 박막으로부터 리튬이 스트리핑 되며, 균일하게 스트리핑 되지 않음에 따른 비표면적의 급격한 변화 및 이를 통한 음극과 전해질 간의 박막의 급격한 성장으로 인해 저항이 갑자기 증가하는 것으로 보인다.

- 20 비교예 1에 비해 실시예 3의 경우 사이클 수명이 14회로 개선되었으며, 이는 균일하게 코팅된 보호막으로부터 리튬 이온의 이동도가 향상됨을 의미한다. 특히 실시예 6은 사이클 수명이 17회까지 개선됨을 확인하였다. 비교예 1 및 실시예 1 내지 6에 따른 사이클 수명은 다음 표 2에 정리된 바와 같다.

- 25 【표 2】

	평가 중단 시간	사이클
비교예1	21 시간	10.5
실시예1	24 시간	12
실시예2	26 시간	13
실시예3	28 시간	14

실시예4	26 시간	13
실시예5	29 시간	14.5
실시예6	34 시간	17

도 11은 비교예 1이고, 도 12는 Li 10um 상부에 LiF가 80nm 두께로 ex-situ로 코팅된 실시예 3이고, 도 13은 in-situ로 코팅된 실시예 6에 대한 ESCA 텡스 프로파일 측정 결과이다. 측정장비는 VG scientific사의 ESCA LAB250이며, 원소분석을 위해 X-ray는 monochromatic Al 15kV 15mA를 약 1.1mm² 영역에 조사하여 분석하였으며, 텡스 프로파일을 위해 이온건(Ion gun)은 3kV의 Ar⁺이온을 3mm²영역에 조사하여 스퍼터링하였다. 이때, 스퍼터링 속도는 Ta₂O₅ 3.6nm/min을 기준으로 하였다.

ESCA 텡스 프로파일 측정 결과에 따르면, 비교예 1은 표면부에 C 및 O 등이 위치함을 확인하였다. 이는 리튬 증착후 대기노출에 따른 Li₂CO₃, LiOH 등에 의한 것으로 보이며 그 하부에 Li₂O가 존재하고 있음을 확인하였다. 비교예 1의 경우 깊이 방향으로 O가 감소하면서 푸어 리튬이 위치함을 확인하였다.

도 12를 참조하여 실시예 3을 살펴보면, 표면부에서 F가 검출되어 LiF가 코팅이 됨을 확인할 수 있으며, F가 없어지는 부분에서 O가 급격히 증가함에 따라 LiF코팅면 하부에 Li₂O가 존재함을 알 수 있었다.

반면 도 13에 나타난 실시예 6에 따르면 in-situ로 LiF를 코팅한 경우 F가 표면부에 크게 검출되고 깊이 방향으로 감소하는 위치에 산소가 거의 검출되지 않는 것을 확인하였다. 즉, LiF층과 바로 접하는 Li 전극이 위치함을 확인할 수 있었다.

앞에서, 본 발명의 특정한 실시예가 설명되고 도시되었지만 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 일이다. 따라서, 그러한 수정예 또는 변형예들은 본 발명의 기술적 사상이나 관점으로부터 개별적으로 이해되어서는 안되며, 변형된 실시예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 하여야 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

집전체 위에 음극 활물질을 코팅하여 음극 활물질층을 형성하는 단계,
및

- 5 상기 음극 활물질층 위에 보호막을 코팅하는 단계를 포함하고
상기 보호막을 코팅하는 단계는 열 증착 공정을 이용하는 리튬 이차전지용
음극의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에서,

- 10 상기 보호막은 약 10 nm 내지 약 500nm의 두께로 형성되는 리튬 이차전지용
음극의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에서,

- 상기 음극 활물질층을 형성하는 단계와 상기 보호막을 형성하는 단계 중
15 적어도 하나는 진공에서 수행되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 4】

제3항에서,

- 상기 보호막을 형성하는 단계는 챔버를 개방하고 수행되는 리튬 이차전지용
음극의 제조 방법.

- 20 【청구항 5】

제1항에서,

상기 집전체는 구리, 금, 니켈 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된
적어도 하나인 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 6】

- 25 제1항에서,

상기 음극 활물질은 리튬, 리튬 합금, 및 탄소재를 포함하는 군으로부터
선택된 적어도 하나인 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에서,

- 30 상기 보호막은 리튬할라이드인 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 8】

제1항에서,

- 상기 음극 활물질층은 제1 보트를 이용하여 형성되고, 상기 보호막은 제2 보트를 이용하여 형성되며, 상기 제1 보트와 상기 제2 보트 사이에 격벽이
- 5 위치하는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에서,

- 상기 음극 활물질층은 상기 보호막과 직접 접촉하는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

10 【청구항 10】

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법을 이용하여 형성된 리튬 이차전지용 음극.

【청구항 11】

양극,

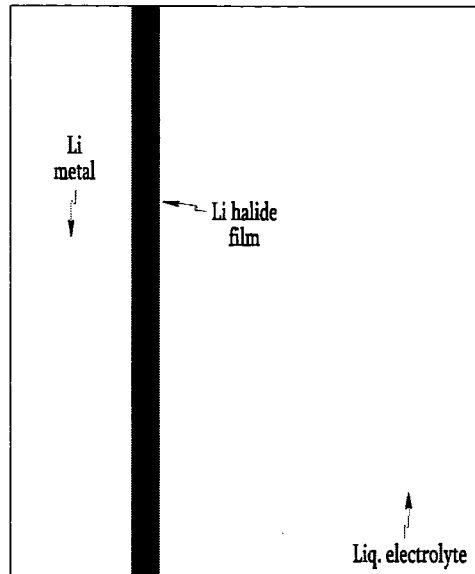
15 음극, 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막을 포함하고

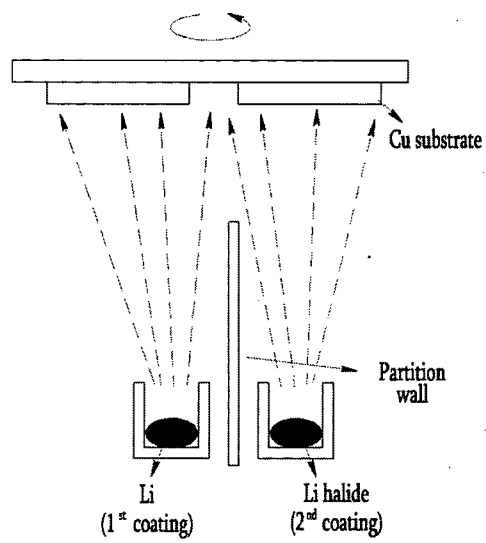
상기 음극은 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법을 이용하여 형성된 리튬 이차전지.

【도면】

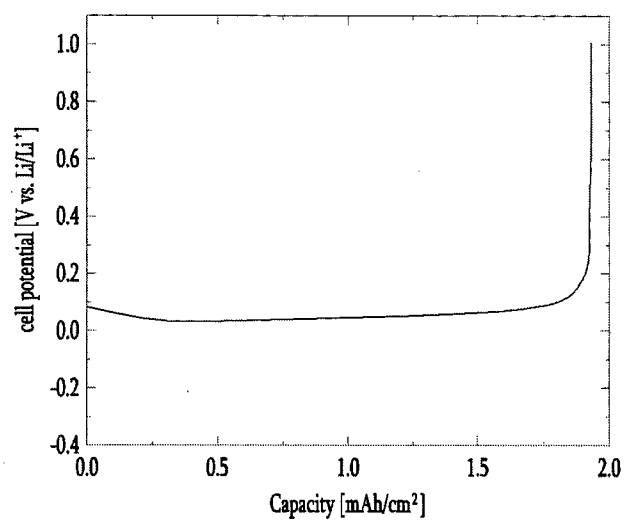
【도 1】



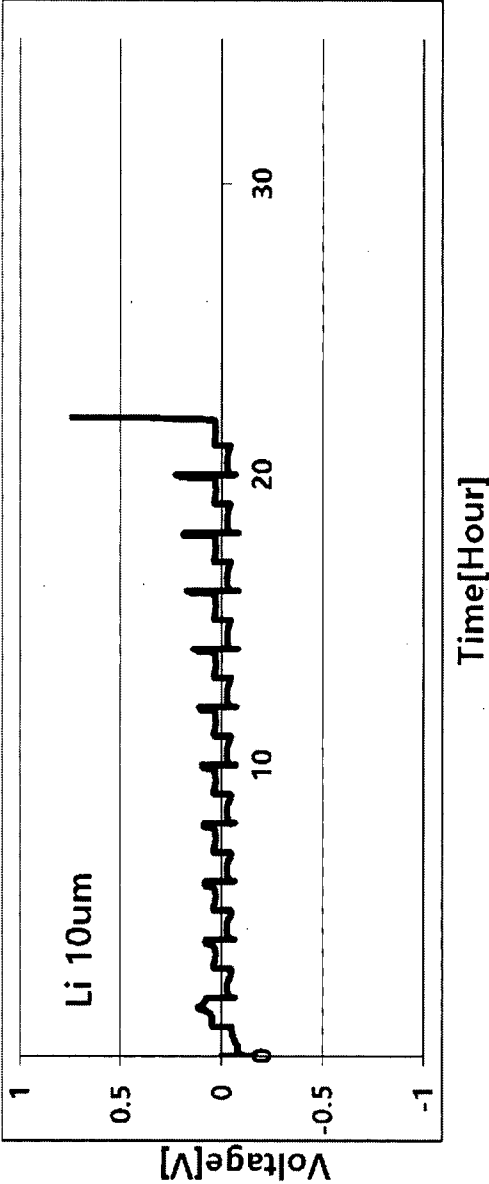
【도 2】



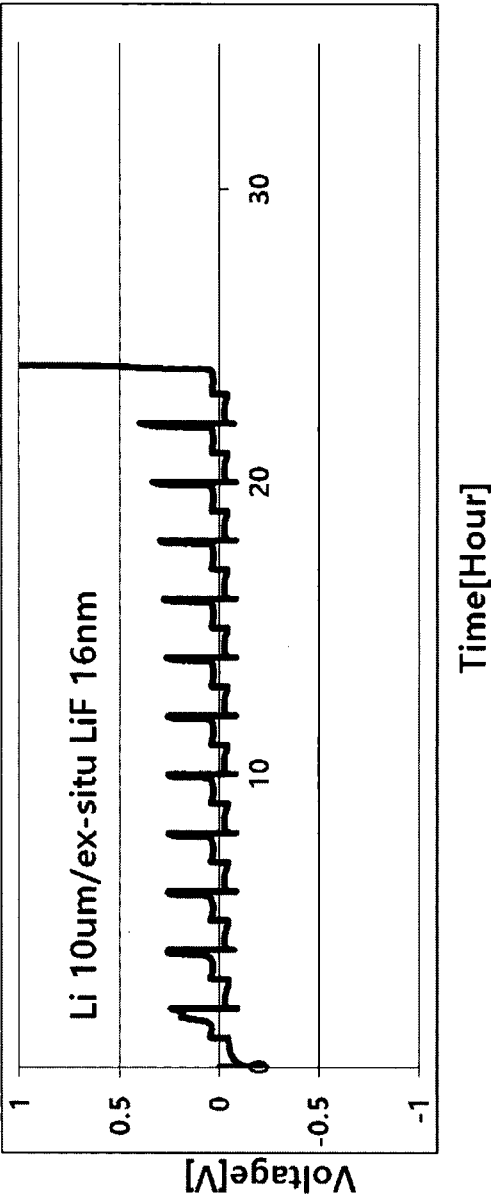
【도 3】



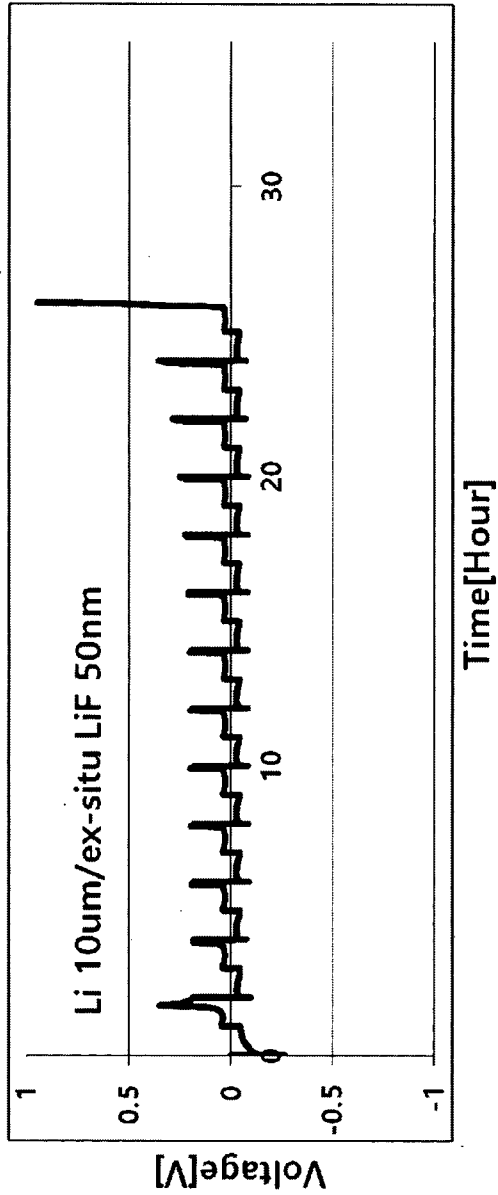
【도 4】



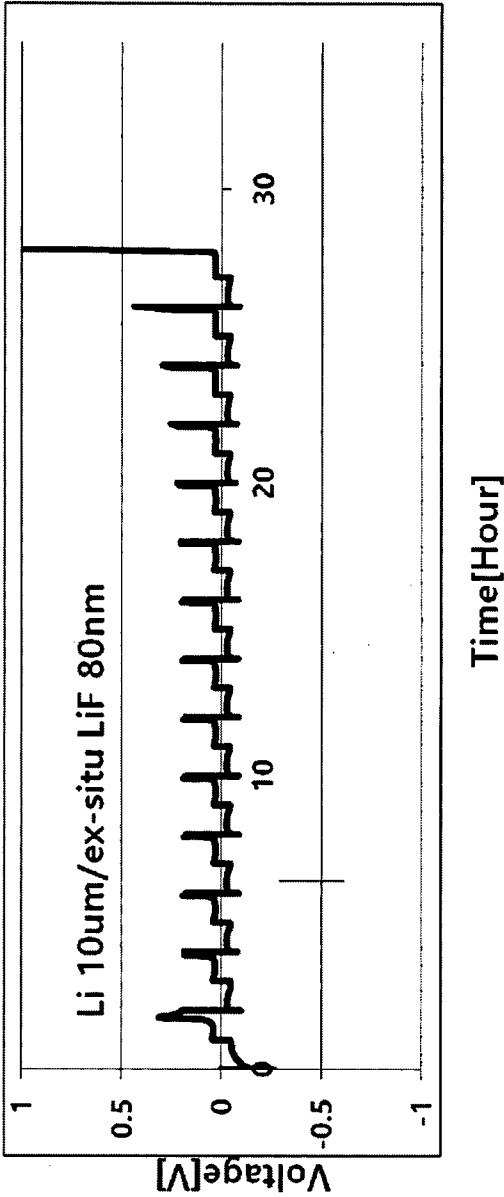
【도 5】



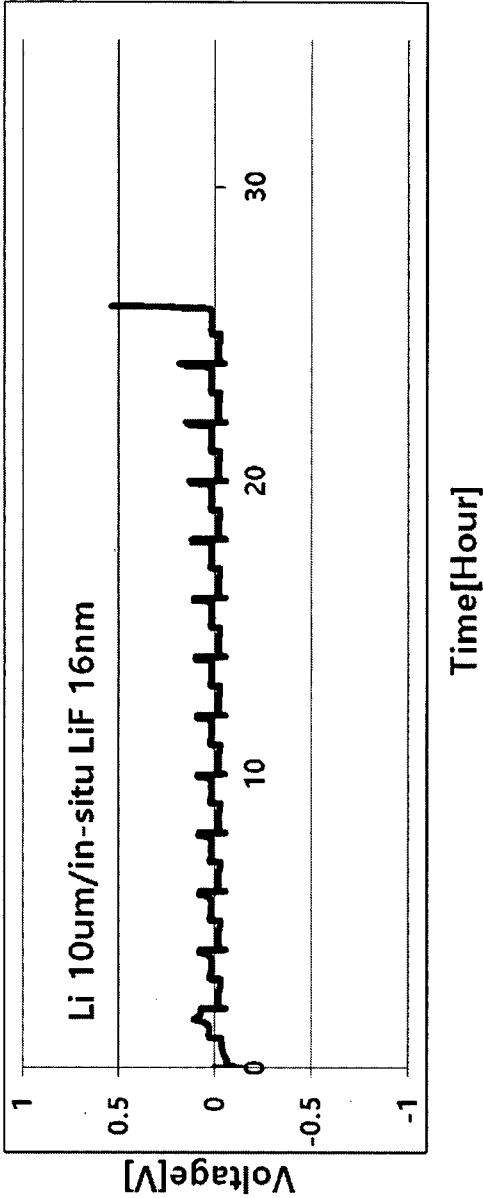
【도 6】



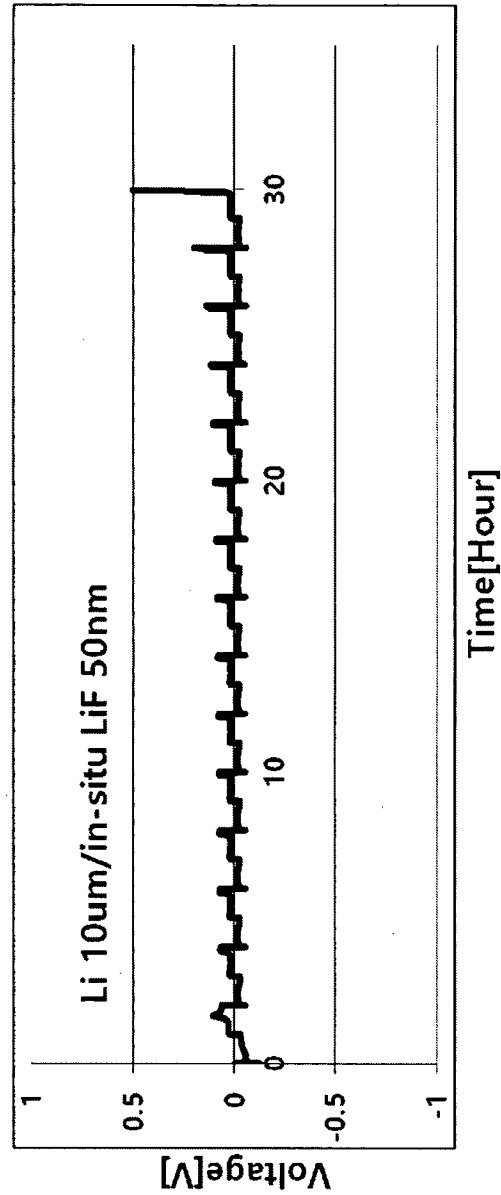
【도 7】



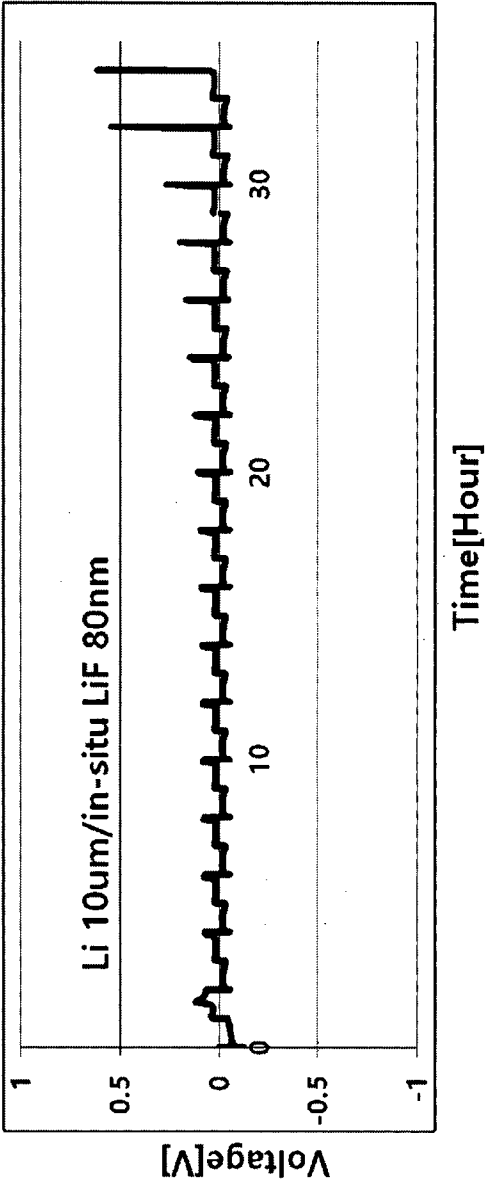
【도 8】



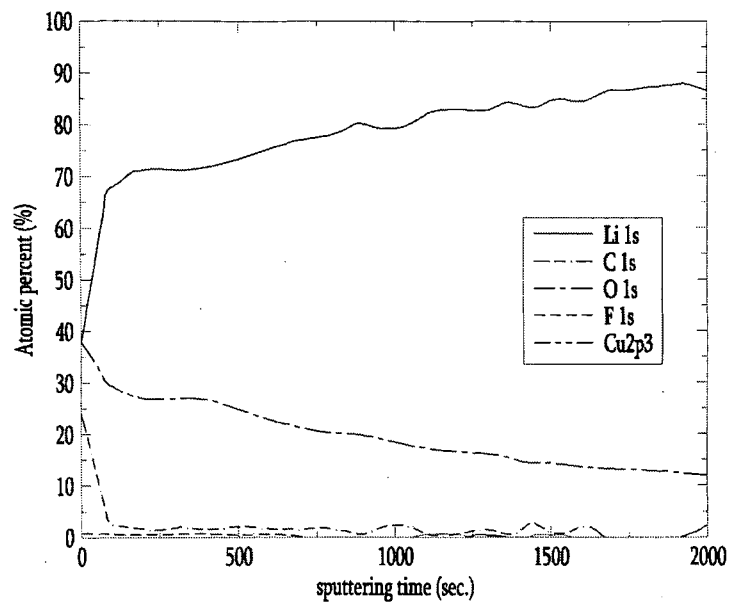
【도 9】



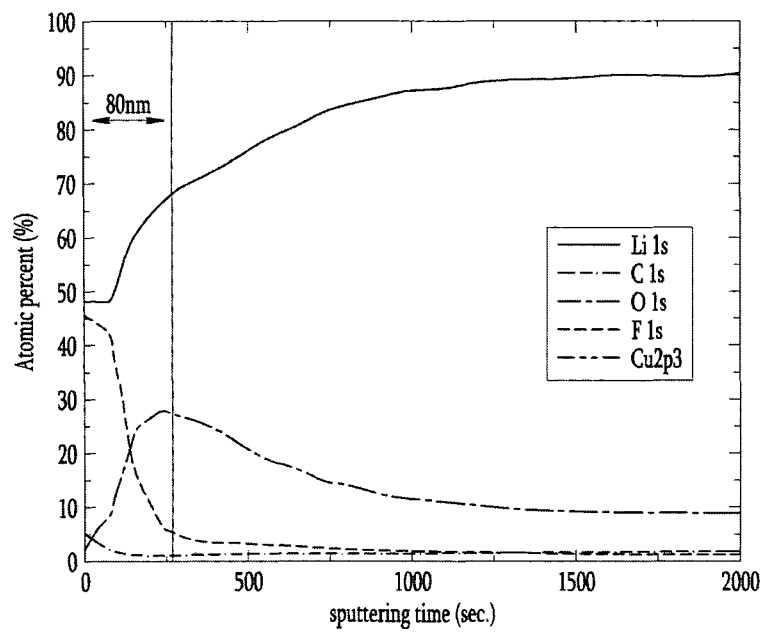
【도 10】



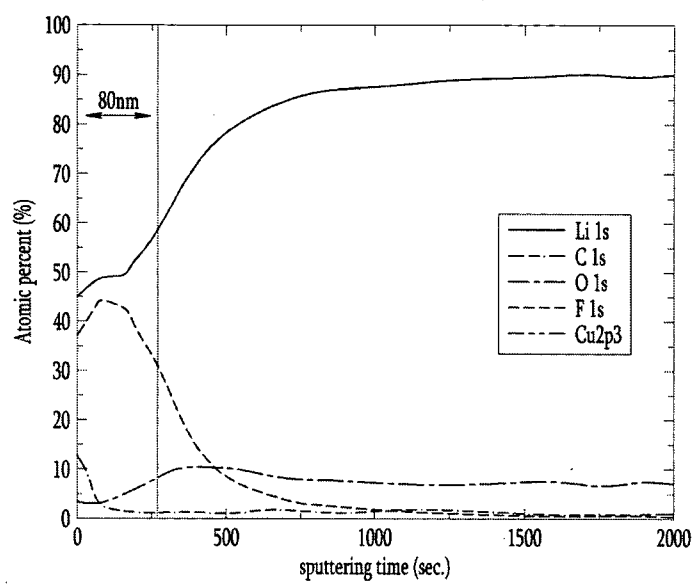
【도 11】



【도 12】



【도 13】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(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 4/139; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/66

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: lithium secondary battery, cathode, anode active material layer, protective film, thermal deposition process, vacuum, lithium halide, boat

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-141058 A (NEC CORP.) 17 May 2002 See paragraphs [0001], [0011], [0017], [0024], [0025], [0055], [0057], [0060], [0061]; claim 16; and figure 1.	1-7,9-11
Y		8
Y	KR 10-0485091 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 April 2005 See paragraph [0033]; and figure 1.	8
A	JP 2004-193052 A (UNIV. KANSAI) 08 July 2004 See paragraphs [0025], [0028], [0054].	1-11
A	KR 10-2002-0091748 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 December 2002 See claims 1, 4, 13, 14.	1-11
A	KR 10-2014-0125970 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 30 October 2014 See claims 1, 2.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 SEPTEMBER 2017 (04.09.2017)

Date of mailing of the international search report

05 SEPTEMBER 2017 (05.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000415

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2002-141058 A	17/05/2002	JP 3812324 B2 US 2002-0086213 A1 US 6964829 B2	23/08/2006 04/07/2002 15/11/2005
KR 10-0485091 B1	22/04/2005	AT 376262 T CN 1492529 A DE 60316897 T2 EP 1416573 A2 EP 1416573 A3 EP 1416573 B1 JP 2004-146348 A KR 10-2004-0036438 A US 2004-0081889 A1	15/11/2007 28/04/2004 24/07/2008 06/05/2004 04/08/2004 17/10/2007 20/05/2004 30/04/2004 29/04/2004
JP 2004-193052 A	08/07/2004	JP 4224681 B2	18/02/2009
KR 10-2002-0091748 A	06/12/2002	CN 1179432 C CN 1389940 A JP 2003-036842 A JP 3989303 B2 KR 10-0413796 B1 US 2002-0182488 A1 US 6835492 B2	08/12/2004 08/01/2003 07/02/2003 10/10/2007 03/01/2004 05/12/2002 28/12/2004
KR 10-2014-0125970 A	30/10/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/139; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/66

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: 리튬 이차전지, 음극, 음극 활물질층, 보호막, 열 증착 공정, 진공, 리튬할라이드, 보트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2002-141058 A (NEC CORP.) 2002.05.17 단락 [0001], [0011], [0017], [0024], [0025], [0055], [0057], [0060], [0061]; 청구항 16; 및 도면 1 참조.	1-7,9-11
Y		8
Y	KR 10-0485091 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2005.04.22 단락 [0033]; 및 도면 1 참조.	8
A	JP 2004-193052 A (UNIV. KANSAI) 2004.07.08 단락 [0025], [0028], [0054] 참조.	1-11
A	KR 10-2002-0091748 A (삼성에스디아이 주식회사) 2002.12.06 청구항 1, 4, 13, 14 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0125970 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2014.10.30 청구항 1, 2 참조.	1-11

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 09월 04일 (04.09.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 09월 05일 (05.09.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

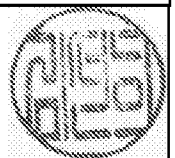
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2002-141058 A	2002/05/17	JP 3812324 B2 US 2002-0086213 A1 US 6964829 B2	2006/08/23 2002/07/04 2005/11/15
KR 10-0485091 B1	2005/04/22	AT 376262 T CN 1492529 A DE 60316897 T2 EP 1416573 A2 EP 1416573 A3 EP 1416573 B1 JP 2004-146348 A KR 10-2004-0036438 A US 2004-0081889 A1	2007/11/15 2004/04/28 2008/07/24 2004/05/06 2004/08/04 2007/10/17 2004/05/20 2004/04/30 2004/04/29
JP 2004-193052 A	2004/07/08	JP 4224681 B2	2009/02/18
KR 10-2002-0091748 A	2002/12/06	CN 1179432 C CN 1389940 A JP 2003-036842 A JP 3989303 B2 KR 10-0413796 B1 US 2002-0182488 A1 US 6835492 B2	2004/12/08 2003/01/08 2003/02/07 2007/10/10 2004/01/03 2002/12/05 2004/12/28
KR 10-2014-0125970 A	2014/10/30	없음	