

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0001846 (43) 공개일자 2011년01월06일
(51) Int. Cl.		(71) 출원인
<i>H01M 4/64</i> (2006.01) <i>H01M 4/04</i> (2006.01)		경상대학교산학협력단
(21) 출원번호 10-2009-0107199		경상남도 진주시 가좌동 900
(22) 출원일자 2009년11월06일		(72) 발명자
심사청구일자 2009년11월06일		김기원
(30) 우선권주장		경상남도 진주시 평거동 737 한보타운 101동 140 9호
1020090058260 2009년06월29일 대한민국(KR)		안효준
		경상남도 진주시 신안동 평거2차현대아파트 201동 1303호
		(뒷면에 계속)
		(74) 대리인
		이현수, 김종선, 김태현, 정홍식

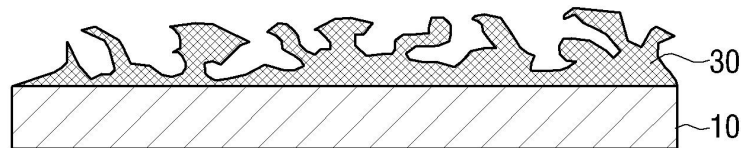
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 집전체-전극 일체형 소자 및 그의 제조 방법

(57) 요약

집전체-전극 일체형 소자 및 그의 제조 방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체 상에 금속층을 형성하는 단계 및 금속층이 형성된 집전체 상에 금속화합물층을 형성하는 단계를 포함한다. 이에 의해, 전해액 침투 영역의 확보가 용이한 집전체-전극 일체형 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1c



(72) 발명자

하진호

경상남도 진주시 가좌동 765번지 동지빌리지 102호

안주현

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트
202동 1204호

조권구

경상남도 진주시 평거동 들말한보아파트 105동 20
7호

조규봉

경상남도 진주시 금산면 장사리 현대아이파크 101
동 1002호

최영진

경상남도 창원시 사파동 1116번지 10-4

남태현

경상남도 진주시 평거동 191번지 들말홍한타운 11
0동 405호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C1090-0902-0023

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 대학IT연구센터 육성지원사업

연구과제명 Post PC용 가변형 박막전지 개발

기여율

주관기관 경상대학교

연구기간 2003년 08월 01일 ~ 2009년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

집전체 상에 금속층을 형성하는 단계; 및

상기 금속층이 형성된 집전체 상에 금속화합물층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속층을 형성하는 단계는,

전해도금 또는 패턴형 박막 증착을 이용하여 상기 집전체 표면으로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물을 성장시키는 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속층을 형성하는 단계는,

상기 집전체 상에 증착된 금속막을 식각하여 상기 집전체 표면으로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물을 형성하는 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 집전체 상에 탄소층을 형성하는 단계; 및

상기 탄소층을 3차원 나노 튜브 형태로 식각하는 단계;를 더 포함하며,

상기 금속층을 형성하는 단계는,

상기 식각된 탄소층 상에 금속층을 형성하는 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속화합물층은,

상기 금속층이 형성된 집전체를 황화 처리하여 형성된 금속황화물층인 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법.

청구항 6

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속화합물층은,

산화 열처리를 통해 형성되거나, 산화물층을 형성하기 위한 전구체를 열처리하여 형성된 금속산화물층인 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법.

청구항 7

집전체;

상기 집전체 상에 형성되는 금속층; 및

상기 금속층이 형성된 집전체 상에 형성된 금속화합물층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속층은,

상기 집전체로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물로 구성되는 3차원 나노 구조인 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 집전체 상에 형성된 3차원 탄소 나노 튜브층;을 더 포함하며,

상기 금속층은,

상기 3차원 나노 튜브층 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속화합물층은,

상기 금속층이 형성된 집전체를 황화 처리하여 형성된 금속황화물층 또는 산화 열처리를 통해 형성되거나, 산화물층을 형성하기 위한 전구체를 열처리하여 형성된 금속산화물층인 것을 특징으로 하는 집전체-전극 일체형 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 집전체-전극 일체형 소자 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황화처리를 이용한 집전체-전극 일체형 소자 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전지는 일회용의 일차 전지와 여러 차례 충전이 가능한 이차 전지로 구분할 수 있다. 이 중, 이차 전지는 여러 차례 충전이 가능한 특징으로 인해, 노트북, 캠코더, 및 핸드폰과 같은 휴대용 전자기기의 필수적인 에너지원으로 대중화되었다.

[0003] 이차 전지는 음극, 양극, 전해질, 및 집전체로 구성된다. 양극에서는 음극에서 발생한 전자에 의해 환원반응이 발생하며, 집전체는 전지의 방전시에는 음극으로부터 발생하는 전자를 양극 활물질로 공급하거나 충전시에는 양극으로부터 공급되는 전자를 음극 활물질로 공급하는 역할을 한다.

[0004] 최근, 이차 전지는 전력 저장을 위한 대용량 전지, 운송 수단에 적용되는 중형 전지, 및 휴대용 기기의 전원으로 사용되는 소형 전지에 이르기까지 그 사용 목적에 따라 전지의 형태 및 크기가 변화되어 사용 범위가 확대되고 있는 추세이다.

[0005] 하지만, 종래의 가변형 전지에 사용되고 있는 집전체는 전지의 형태가 변화함에 따라 소성변형이 발생한다. 종래의 집전체를 사용하는 경우, 형상을 반복하여 변화시키면 소성변형이 발생하여 가공경화가 일어나고, 그 결과 집전체의 경화 및 파단이 발생한다.

[0006] 이러한 문제점을 해소하기 위하여, 형상 기억 특성을 갖는 합금을 집전체로 사용하고, 집전체의 표면에 전극 활물질로 Ti 및 Ni 황화물을 생성시킨 전지용 집전체-전극 일체형 소자가 안출되었다.

[0007] 종래의 전지용 전극은 분말 형태의 전극 활물질과 도전제를 결합제와 이를 녹일 수 있는 용매를 사용하여 슬러리 형태로 만든 후, 이를 집전체에 도포하는 과정을 이용한다. 이로 인하여, 종래의 전지용 전극은 약 20 내지

50 μm 정도로 전극의 두께가 두껍고, 집전체와 전극 활물질층 간의 접착 강도 문제가 발생한다.

[0008] 또한, 전극 활물질과 도전제를 서로 결합시키기 위해 사용되는 결합제는 전기전도도가 낮아 전극의 저항을 높이는 요인이 된다. 더욱이, 슬러리의 도포 및 건조를 통해 제조된 전극은 기공의 크기가 작고, 표면의 기공이 내부와 잘 연결되지 않기 때문에, 전해액의 침투가 용이하지 않다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 목적은 무전해도금 및 황화처리를 이용하여 전극 활물질을 집전체에 직접 형성하고, 전해액의 침투 영역의 확보가 가능한 집전체-전극 일체형 소자 및 그의 제조 방법을 제공하고자 하는데 있다.

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법은, 집전체 상에 금속층을 형성하는 단계 및, 상기 금속층이 형성된 집전체 상에 금속화합물층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0011] 여기서, 상기 금속층은, 상기 집전체로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물로 구성되는 3차원 나노 구조 형태로 형성될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 금속층을 형성하는 단계는, 전해도금 또는 패터닝 박막 증착을 이용하여 상기 집전체 표면으로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물을 성장시킬 수 있다.

[0013] 또는, 상기 금속층을 형성하는 단계는, 상기 집전체 상에 증착된 금속막을 식각하여 상기 집전체 표면으로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물을 형성할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 집전체 상에 탄소층을 형성하는 단계 및 상기 탄소층을 3차원 나노 튜브 형태로 식각하는 단계를 더 포함하며, 상기 금속층을 형성하는 단계는, 상기 식각된 탄소층 상에 금속층을 형성할 수 있다.

[0015] 여기서, 상기 금속화합물층은, 상기 금속층이 형성된 집전체를 황화 처리하여 형성된 금속황화물층이 될 수 있다.

[0016] 또는, 상기 금속화합물층은, 산화 열처리를 통해 형성되거나, 산화물층을 형성하기 위한 전구체를 열처리하여 형성된 금속산화물층이 될 수 있다.

[0017] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자는, 집전체, 상기 집전체 상에 형성되는 금속층 및, 상기 금속층이 형성된 집전체 상에 형성된 금속화합물층을 포함한다.

[0018] 여기서, 상기 금속층은, 상기 집전체로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물로 구성되는 3차원 나노 구조가 될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 집전체 상에 형성된 3차원 탄소 나노 튜브층을 더 포함하며, 상기 금속층은, 상기 3차원 나노 튜브층 상에 형성될 수 있다.

[0020] 여기서, 상기 금속화합물층은, 상기 금속층이 형성된 집전체를 황화 처리하여 형성된 금속황화물층이 될 수 있다.

[0021] 또는, 상기 금속화합물층은, 산화 열처리를 통해 형성되거나, 산화물층을 형성하기 위한 전구체를 열처리하여 형성된 금속산화물층이 될 수 있다.

[0022] 본 집전체-전극 일체형 소자 및 그의 제조 방법은 무전해도금 및 황화 처리를 이용하여 집전체 상에 전극 활물질을 직접 형성하기 때문에, 전기전도도가 낮아 전극의 저항을 높이는 결합제 및 도전제를 필요로 하지 않으며, 저가의 제조 공정이 가능한 효과가 있다.

[0023] 또한, 황화 처리의 열처리 과정에서의 암모니아 가스 및 수분의 증발로 인해 활물질층에 많은 기공이 형성됨으로 인하여, 전해액의 침투 영역의 확보가 매우 용이한 효과가 있다. 전해액의 침투가 용이함에 따라, 리튬 이온이 이동할 수 있는 경로의 확보가 용이하여 리튬 이온과 전극 활물질과의 반응이 보다 효율적으로 이루어지는 효과가 있다.

[0024] 더욱이, 무전해도금 및 황화 처리를 통해 전극의 활물질층을 형성하기 때문에, 전극의 활물질층의 두께를 보다 얇게 형성할 수 있으며, 이에 의해 전지 반응시 전자의 이동이 쉬워 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0025] 또한, 전해액 침투가 용이한 3차원 나노 구조체를 제공하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있게 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 대하여 자세하게 설명한다.
- [0027] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 제조 과정에 따른 단면도이다.
- [0028] 도 1a는 본 집전체-전극 일체형 소자에 사용된 집전체(110)의 단면도이다. 집전체(110)로는 도전성 재질을 사용해야 한다. 본 실시 예에서, 집전체(110)로는 20 μ m 두께의 구리판을 사용할 수 있다.
- [0029] 도 1b는 집전체(110) 상에 도금 금속층(20)이 형성된 상태의 단면도이다. 도금 금속층(20)은 무전해도금(Electroless nickel plating)에 의해 형성된다. 본 실시 예에서, 무전해도금은 집전체(110) 상에 니켈(Ni) 및 인화니켈(Ni₃P) 도금을 형성하기 위한 방법으로 사용된다. 또한, 니켈 및 인화니켈 도금의 원료 물질로는 염화니켈(NiCl₂ · 6H₂O), 차아인산나트륨(NaPO₂H₂ · H₂O), 구연산나트륨(NaH₃C₆H₅O₇ · 2H₂O), 및 염화암모늄(NH₄Cl)를 사용할 수 있다.
- [0030] 무전해도금은 외부로부터 전기에너지를 공급받지 않고 금속염 수용액 중의 금속이온을 환원제의 힘에 의해 자기촉매적으로 환원시켜 피처리물의 표면 위에 금속을 석출시키는 방법으로, 화학도금 혹은 자기촉매도금이라고도 한다.
- [0031] 집전체(110) 상에 도금 금속층(20)을 형성하기에 앞서, 집전체(110)의 일측 면에만 도금 금속층(20)이 형성되도록 하기 위하여, 도금 금속층(20)을 형성하지 않을 타측 면에 집전체(110)와 동일한 사이즈의 구리판을 맞대어 두는 것이 바람직하다.
- [0032] 도금 금속층(20)을 형성하기 위해, 먼저 도금 용액을 제조한다. 본 실시 예에서, 도금 용액은 증류수에 니켈 및 인화니켈 도금의 원료 물질 즉, 염화니켈, 차아인산나트륨, 구연산나트륨, 및 염화암모늄을 첨가한 후, 이 용액의 온도가 기설정된 도금 온도에 도달하도록 승온하고, 이 용액이 기설정된 도금 온도에 도달하면, 수산화나트륨을 이용하여 강염기(pH9) 분위기로 조정하여 제조한다. 여기서, 기설정된 도금 온도는 90도일 수 있다.
- [0033] 이때, 니켈 및 인화니켈 도금의 원료 물질은 증류수 1L를 기준으로 염화니켈 45g/l, 차아인산나트륨 11g/l, 구연산나트륨 100g/l, 및 염화암모늄 50g/l의 양을 사용할 수 있다.
- [0034] 도금 용액의 제조가 완료되면, 도금 용액에 기설정된 도금 시간 동안 집전체(110)를 침지시킨다. 이때, 집전체(110)는 일측 면에서 도금 금속층(20)이 형성되도록 하기 위하여, 타측 면에 동일한 사이즈의 구리판을 맞댄 상태일 수 있다. 여기서, 기설정된 도금 시간은 30분일 수 있다.
- [0035] 집전체(110)를 도금 용액에 침지시켜 기설정된 도금 시간 예를 들어, 30분이 경과하면, 도 1b에 도시한 바와 같은 형태로 집전체(110) 상에 도금 금속층(20)이 형성된다. 이에 의해, 집전체(110)의 일측 면은 니켈 및 인화니켈이 도금된다. 도 1b를 참조하면, 집전체(110) 상에 형성된 도금 금속층(20)의 표면에는 2 내지 3 μ m 크기를 가지는 구형의 입자들이 형성된다.
- [0036] 집전체(110)에 무전해도금을 이용하여 도금 금속층을 형성할 때, 아연(Zn), 철(Fe), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn), 납(Pb), 구리(Cu), 및 은(Ag)과 같은 물질을 원료 물질로 사용할 수도 있다.
- [0037] 도 1c는 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(110)를 황화 처리하여 금속황화물층(30)이 형성된 상태의 단면도이다. 본 실시 예에서, 황화 처리를 위한 원료 물질로는 다황화 암모늄((NH₄)₂S_x) 및 황화나트륨(Na₂S)을 사용할 수 있다.
- [0038] 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(110)를 황화 처리하기 위하여, 먼저 황화처리용액을 제조한다. 황화처리용액은 증류수에 다황화 암모늄, 및 황화나트륨을 첨가하여 이 용액을 기설정된 황화 온도에 도달할때까지 승온 처리하여 제조할 수 있다. 이때, 기설정된 황화 온도는 80도일 수 있다. 또한, 황화처리용액 제조 과정의 승온 처리시, 황화나트륨이 완전히 녹을 때까지 소정 속도로 교반하는 것이 바람직하다. 황화처리용액 제조시, 증류수 250ml를 기준으로, 다황화 암모늄 200ml와 황화나트륨 0.47g을 사용할 수 있다.
- [0039] 황화처리용액의 제조가 완료되면, 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(110) 위에 황화처리용액을 도포하여 소정 시간 동안 건조시킨 후, 소정 시간 동안 소정 온도 예를 들어, 60도의 열을 가한다.
- [0040] 이와 같이, 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(110) 위에 황화처리용액을 도포하여 소정 온도의 열이 가해지는 상태로 소정 시간이 경과하면, 황화처리가 완료된다. 황화처리가 완료되면, 1c에 도시한 형태의 집전체-전극 일체

형 소자가 된다.

- [0041] 도 1c에 도시한 바와 같이, 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(10)를 황화처리하는 과정에서 열처리로 인해 암모니아 가스(NH_3)가 증발함에 따라, 집전체-전극 일체형 소자의 표면에 많은 기공이 형성된다. 이와 같이 형성된 기공은 집전체-전극 일체형 소자를 리튬이차전지에 적용할 때, 액상의 전해질의 침투를 용이하게 하는 효과가 있다.
- [0042] 도 2a 내지 도 2c는 도 1a 내지 도 1c의 표면 형상을 나타낸 도면이다.
- [0043] 도 2a는 도 1a에 도시한 집전체(10)의 표면을 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였을 때의 형상을 나타낸 것이다. 도시한 바와 같이, 집전체(10)의 표면에는 집전체(10)의 가공시 나타나는 굴곡이 존재할 수 있다. 하지만, 집전체(10) 표면의 굴곡은 본 집전체-전극 일체형 소자의 제조에 영향을 끼치지 않는다.
- [0044] 도 2b는 도 1b에 도시한 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(10)의 표면을 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였을 때의 형상을 나타낸 것이다. 도 2b의 도금 금속층(20)에 나타나 있는 입자들이 도 1b에 도시한 구형의 입자들에 해당한다. 이 구형의 입자들은 인화니켈(Ni_3P 혹은 Ni_2P)이다. 또한, 도 2b에서는 도 2a에 나타나 있던 집전체(10) 표면의 굴곡이 사라졌음을 알 수 있다.
- [0045] 도 2c는 도 1c에 도시한 금속황화물층(30)이 형성된 집전체(10)의 표면을 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였을 때의 형상을 나타낸 것이다. 도 2b의 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(10)를 황화처리 하게 되면, 황화 처리시의 열처리 과정에서 암모니아 가스 및 수분이 증발하면서 표면에 많은 기공이 형성된다. 이때, 암모니아 가스 및 수분의 증발로 형성되는 기공에 의해 전해질의 침투 영역이 확보된다.
- [0046] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 정전류 테스트에 따른 충/방전을 나타낸 그래프이다.
- [0047] 도 3은 본 집전체-전극 일체형 소자를 액체 전해질 및 리튬 이온과 함께 스테인레스 재질의 셀에 적층하여 전지를 구성하고, 이 전지를 50 μA 의 전류로 0.8 내지 2.8 V의 전압 범위에서 정전류 테스트를 하였을 때의 충/방전 곡선을 나타낸 것이다. 도 3의 그래프에서, A는 제1 사이클에서의 충/방전 곡선이고, B는 제2 사이클에서의 충/방전 곡선이다.
- [0048] 도 3에 도시한 바와 같이, 본 집전체-전극 일체형 소자는 방전 과정에서 1.98V, 및 1.3V의 반응 구간을 나타내었으며, 충전 과정에서 1.9V 및 2.45V에서 반응 구간을 나타내었다. 방전 과정의 1.98V 및 충전 과정의 2.45V는 인화니켈의 산화 및 환원 과정이고, 방전 과정의 1.3V 및 충전 과정의 1.9V는 황화니켈의 산화 및 환원 과정이다.
- [0049] 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 사이클 수에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- [0050] 도 4는 도 3과 동일한 조건에서 본 집전체-전극 일체형 소자의 사이클 수(Cycle number)에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프(C)이다. 사이클 수가 증가할수록 방전용량이 감소한다.
- [0051] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0052] 무전해도금을 위한 도금 용액을 제조한다(S100). 여기서, 도금 용액은 증류수에 염화니켈, 차아인산나트륨, 구연산나트륨, 및 염화암모늄을 첨가한 용액이 기설정된 도금 온도 예를 들어, 90도에 도달하였을 때 이 용액을 수산화나트륨을 이용하여 강염기 분위기로 조정하여 제조한 용액일 수 있다.
- [0053] 도금 용액의 제조가 완료되면, 도 1a 및 도 2a에 도시한 집전체(10)를 기제조한 도금 용액에 기설정된 도금 시간 동안 예를 들어, 30분 동안 침지시킨다(S110). 이때, 집전체(10)의 일측 면에만 도금이 되어야 한다.
- [0054] 집전체(10)를 도금 용액에 침지시킨 후 기설정된 도금 시간이 경과하면, 집전체(10)의 일측 면에는 도금 금속층(20)이 형성된다. 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(10)는 증류수를 이용하여 세척하고, 건조 과정을 통해 잔류 수분을 제거한다(S120).
- [0055] 무전해도금을 이용한 도금 금속층(20)의 형성이 완료되면, 황화처리를 위한 황화처리용액을 제조한다(S130). 여기서, 황화처리용액은 증류수에 다황화 암모늄, 및 황화나트륨을 첨가한 용액이 기설정된 황화 온도 예를 들어, 80도에 도달하도록 승온 처리한 용액일 수 있다. 이때, 황화처리용액의 원료 물질 중 하나인 황화나트륨이 완전히 녹아야 한다.

- [0056] 황화처리용액의 제조가 완료되면, 도금 금속층(20)이 형성된 집전체(10) 상에 기체조한 황화처리용액을 도포하고, 상온에서 소정 시간 예를 들어, 3시간 동안 건조시킨 후, 소정 온도 예를 들어 60도로 12시간 동안 두어 황화처리를 한다(S140).
- [0057] 황화 처리를 마치면, 집전체(10) 상에는 금속황화물층(30)이 형성된다. 이를 증류수로 세척하고, 건조 과정을 통해 잔류 수분을 제거한다(S150).
- [0058] S100 내지 S120 단계는 무전해도금을 이용하여 도금 금속층(20)을 형성하는 절차에 해당하고, S130 내지 S150 단계는 황화 처리를 이용하여 금속황화물층(30)을 형성하는 절차에 해당한다. 이와 같은 절차에 의해 본 집전체-전극 일체형 소자가 제조된다.
- [0059] 상기와 과정을 통해 전극의 활물질층이 형성된다. 이와 같이, 무전해도금 및 황화 처리를 통해 형성된 전극의 활물질층은 종래의 전극에 비해 얇게 형성되기 때문에, 전지 반응시 전자의 이동의 쉬워 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0060] 본 집전체-전극 일체형 소자는 액체 전해질 및 리튬 이온과 함께 스테인레스 재질의 셀에 적층하여 전지를 구성할 수 있다. 본 집전체-전극 일체형 소자를 사용하여 전지를 구성하면, 액상의 전해질의 침투가 용이함으로 인하여, 리튬이온의 반응 면적이 증가된다.
- [0061] 도 6a 내지 6c는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 제조 과정에 따른 단면도이다. 한편, 설명의 편의상 이하에서 설명되는 도면들의 구성들 중 도 1 내지 도 5에 대한 설명과 중복되는 부분에 대해서는 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0062] 도 6a는 본 3차원 나노 구조체에 사용된 집전체(110)의 단면도이다.
- [0063] 집전체(110)는 전극 활물질과 전지 단자 사이에 전자의 흐름을 만드는 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 한정되지 않고 이용될 수 있다.
- [0064] 집전체(110)로는 예를 들어, 구리, 니켈, 스테인레스 스틸, 티타늄, 알루미늄, 카본-코팅된 알루미늄, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 경우에 따라 상기물질을 발포형, 메쉬(mesh)형, 전도재코팅형, 천공형 등으로 가공하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또는 상술한 재료 중 적어도 하나의 표면을 다른 재료로 코팅 처리한 재료 등이 사용될 수 있다.
- [0065] 도 6b는 집전체(110) 상에 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 상태의 단면도이다. 금속층(120)은 전해도금 또는 패턴형 박막 증착 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0066] 금속층(120)을 구성하는 복수 개의 나노 구조물은 전해질이 그 사이에 개재될 수 있도록 충분한 간격을 두고 형성될 수 있다.
- [0067] 여기서, 금속층(120)으로는 카본(carbon)이 이용될 수 있다. 금속층으로 카본이 이용되면 카본층의 식각을 통해 3차원 구조를 형성시킬 수 있으며, 이렇게 형성된 3차원 구조의 카본 위에 금속을 도금하고 후술하는 바와 같이 금속황화물(황화열처리) 또는 금속산화물(산화열처리) 층이 형성할 수 있다. 이렇게 형성하면 3차원 구조의 카본과 전기전도도가 낮은 금속황화물 또는 금속산화물이 접촉되는 면적이 넓어져 기둥 전체가 금속황화물 또는 금속산화물이 형성된 구조에 비해 전극 저항이 낮아지고 전자를 공급할 수 있는 면적이 넓어져 전지의 성능이 향상될 수 있게 된다.
- [0068] 경우에 따라서는 금속층(120)으로는 아연(Zn), 철(Fe), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn), 납(Pb), 구리(Cu), 및 은(Ag) 등이 이용될 수 있다.
- [0069] 전해도금은 전기분해의 원리를 이용하여 물체의 표면을 다른 금속의 얇은 막으로 덮어 씌우는 방법으로, 전기 도금이라고도 한다.
- [0070] 이하에서는, 패턴형 박막 증착 방법을 통해 3차원 나노 구조의 금속층을 형성하는 방법에 대해 설명하도록 한다. 이하에서는 설명의 편의를 위하여 양극 산화 알루미늄(AAO)으로 나노 템플릿을 형성하고 루테튬(Ru)으로 나노 구조물을 형성하는 경우를 예를 들어 설명하도록 한다.
- [0071] 집전체(110) 상에 양극 산화 알루미늄(AAO) 나노 템플릿(미도시)을 형성시키기 위해 소정 조건의 옥살산 용액에서 소정 볼트의 전압을 인가한 조건으로 일차 양극산화 공정을 수행하여 미세한 다공성 패턴을 갖는 템플릿(미

도시)을 형성한다. 이 후, 불규칙하게 형성된 표면부를 제거하고 2차 양극 산화를 진행하여 정렬도를 향상시킨다. 이상과 같은 표면부 제거와 양극 산화를 3차, 4차 진행하게 되면 더욱 높은 정렬도를 갖는 나노 템플릿(미도시)을 형성시킬 수 있다. 그 후, 형성된 나노 템플릿(미도시)을 소정 조건의 인산 용액에 침지하여 구멍 확장 공정을 진행함으로써 형성된 구멍의 크기는 조절될 수 있다. 이와 같은 공정으로 집전체(110) 상에 수직방향으로 나노 크기의 구멍이 형성된 나노 템플릿(미도시)을 형성할 수 있다.

- [0072] 한편, 이와 같이 양극 산화 공정 조건에 변화를 주면 나노 구멍의 크기, 깊이, 간격의 조절이 가능하다.
- [0073] 이어서, 루테튬(Ru)(120)을 증착하기 위하여 액체주입장치가 장착된 원자층 증착 장비에서 [Ru(DMPD)(EtCp), (DER)] 선구물질과 O₂ 반응기를 사용하여 한 사이클이 5 단계(1. DER 주입 0.1초, 2. DER 노출 3초, 3. Ar을 이용한 제거 5초, 4. O₂ 노출 3초, 5. Ar을 이용한 제거 5초)의 각 사이클을 반복하여, 한 사이클당 0.5 나노미터의 두께로 1000사이클 이상 진행하여 핵생성 지연이 없고 낮은 거칠기와 비저항을 갖는 고품격의 루테튬 박막을 형성함으로써 AA0 나노 템플릿(미도시) 구멍을 루테튬(120)으로 채울 수 있다.
- [0074] 이어서, BC13 플라즈마 에칭을 통해, 양극 산화 과정에서 형성된 저항층을 제거할 수 있다.
- [0075] 최종적으로 루테튬(120)이 채워진 나노 템플릿(미도시)을 크롬산, 인산 혼합 용액에 침지하여 산화 알루미늄 템플릿(미도시)을 선택적으로 제거한다.
- [0076] 이에 따라, 집전체(110) 표면으로부터 돌출된 형상의 복수 개의 나노 구조물로 이루어진 금속층(120)을 제작할 수 있게 된다.
- [0077] 여기서, 금속층(120)은 주로 나노 튜브(nano-tube), 나노 와이어(nano-wire), 나노 로드(nano-rod), 나노 파이버(nano-fiber)의 형태가 될 수 있으며, 경우에 따라 나노 링(nano-ring), 나노 혼(nano-horn) 중 적어도 하나의 형태로 형성될 수 있다.
- [0078] 선택적으로, 복수 개의 나노 구조물 사이(튜브형인 경우에는 튜브 내부 포함)에 나노 구조물들 사이의 빈 공간보다 작은 직경을 갖는 나노 입자들이 포함되는 것도 가능하다. 여기서, 나노 입자는 구형, 튜브형, 막대기형, 관상형 등으로 형성될 수 있다.
- [0079] 또한, 선택적으로 나노 구조물의 말단에는 촉매 금속(미도시)이 형성될 수 있다. 촉매 금속은 온도 상승에 따라 자기 조립(self-assembly) 특성을 보이는 것이면 무엇이든 가능하며, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu) 등이 될 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 촉매 금속은 나노 구조물의 성장을 위한 촉매 역할을 수행한다. 촉매 금속을 분포시키는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 다음과 같이 수행될 수 있다.
- [0080] 용매에 촉매 금속의 염을 용해시킨 용액을 집전체(110) 상에 분산시키고 용매를 제거함으로써 촉매 금속을 분포시킬 수 있다. 여기서, 용매로는 에탄올, 메탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등과 같은 알코올계 용매, 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란과 같은 유기용매를 이용할 수 있으나, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 촉매 금속으로는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu) 등이 이용될 수 있는데, 이들 촉매 금속의 염화물, 질산염, 암모늄염 등을 용매에 분산 및 용해시켜 이용할 수 있다.
- [0082] 한편, 본 실시 예에서는 집전체(110) 상에 금속층(120)이 별도로 형성되는 것으로 설명하였으나, 경우에 따라 기판이 필요없는 경우에는 금속층(120)으로 이용할 수 있는 물질을 직접 에칭하여 형성하는 것도 가능하다.
- [0083] 도 6b에서는 편의상 나노 로드(nano-rod) 형태의 나노 구조물들을 복수 개 도시하였으나, 집전체(110) 상에 형성되는 나노 구조물의 개수는 나노 구조물이 형성되는 간격에 따라 달라질 수 있다. 또한, 도 6b에서는 나노 구조물들이 일 방향으로 정렬되어 형성된 것으로 도시되어 있으나, 불규칙하게 배열되는 것도 가능하다. 또한, 나노 구조물들이 기판 표면으로부터 수직한 방향으로 형성된 것으로 도시되어 있으나, 나노 구조물들이 형성되는 방향에는 제한이 없다.
- [0084] 도 6c는 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 집전체(110) 상에 금속화합물층(130)이 형성된 상태의 단면도이다.
- [0085] 여기서, 금속 화합물층(130)은 금속층(120)을 황화처리 또는 산화 처리하여 형성된 금속황화물 또는 금속산화물(130)이 될 수 있다.

- [0086] 금속황화물층(130)은 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 집전체(110)에 황화 처리 용액을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 대해서는 도 1c에서 상술하였으므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0087] 금속산화물층(130)은 산화 열처리 또는 전구체를 이용한 열처리를 통해 형성할 수 있다.
- [0088] 도 7a 내지 7c는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 제조 과정에 따른 단면도이다.
- [0089] 도 7a는 본 3차원 나노 구조체에 사용된 집전체(110)의 단면도이다.
- [0090] 집전체(110)로는 상술한 바와 같이 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 한정되지 않고 이용될 수 있다.
- [0091] 도 7b는 집전체(110) 상에 3차원 나노 구조를 형성하기 위한 금속층(120)이 증착된 상태의 단면도이다. 금속층(120)은 스퍼터링(Sputtering), 증착(Evaporation), 플래팅(Plating) 등의 방법으로 집전체(110) 상에 일정한 두께로 증착될 수 있다. 증착(Deposition)된 금속층(120) 상에 패턴이 형성된 마스크(미도시)를 입히고 건식 에칭 또는 습식 에칭에 의한 식각 방법을 이용하여 3차원 나노 구조 형태로 제작할 수 있다. 예를 들어, 암모니아와 수소 가스 등을 식각 물질로 이용할 수 있다.
- [0092] 식각 공정은 그 방식에 따라 크게 습식 에칭(wet etching)과 건식 에칭(dry etching)으로 구분하는데, 습식 에칭이라 함은 금속 등과 반응하여 부식시키는 산(acid) 계열의 화학 약품을 이용하여 노출되어 있는(PR pattern 이 없는) 부분을 녹여 내는 것을 말하며 건식 에칭이라 함은 이온을 가속시켜 노출부위의 물질을 떼어냄으로서 패턴을 형성하는 것을 말한다.
- [0093] 이하에서는, 3차원 나노 구조물을 형성하기 위한 에칭에 이용되는 마스크 패턴을 형성하는 방법에 대해 간략히 설명하도록 한다.
- [0094] 마스크(미도시)의 패턴은 리소그래피 공정으로 형성될 수 있다.
- [0095] 리소그래피(lithography)는 마스크를 통과한 광자(photon)나 전자, 이온 등을 사용하여 마스크를 변경시키고, 변성된 부분을 화학처리하여 원하는 패턴을 만들어 내는 과정을 말한다. 리소그래피 과정은 크게 3단계로 나눌 수 있다. 우선, 패턴을 형성하고자 하는 재료에 감광성 고분자 물질(resist)을 일정한 두께로 고르게 도포한다. 이후, 원하는 패턴이 새겨져 있는 마스크를 통과한 광자나 전자, 이온 등을 감광막에 조사하여 준다. 변성된 감광막에 적절한 화학처리(developing)하여 패턴으로 만들어 낸다.
- [0096] 경우에 따라서는, 리소그래피와 가공을 여러 번 반복함으로써 보다 복잡하고 세밀한 형상을 만들어 낼 수 있다.
- [0097] 최종적으로, 패턴이 형성된 마스크(미도시)를 이용하여 금속층(120)을 식각하여, 도 7c에 도시된 바와 같이, 집전체(110) 표면으로부터 돌출된 형상의 3차원 나노 구조를 제작할 수 있다.
- [0098] 이 경우, 에칭(etching), 재성장(re-growth), 도핑(doping), 립오프(lift-off) 등의 공정이 적용될 수 있으나, 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0099] 한편, 나노 구조물을 제조하기 위한 방법으로는 도 6a 내지 도 7c에 도시된 방법 외에 다양한 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 3차원 템플레이터를 이용하는 방법이 있을 수 있다. 이러한 방법으로, 물리/화학 증기증착법(vapor deposition), 3차원 템플레이터를 이용하는 방법(물리/화학 증기증착법(vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD), 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy), 열 또는 전자빔 증발법(thermal or electron beam evaporation), 펄스형 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 다공성 금속의 스퍼터링법, 분산열분해법(sparry pyrolysis), 캐스팅(casting), 스핀코팅(spin coating), 졸-겔(sol-gel), 모노머 증착(monomer evaporation), 수면 전개, 엘비법(LangmuirBlodgett), 전해/무전해법(electro/eletroless plating)) 등을 이용하여 금속 또는 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 등의 산화 무기물을 코팅하여 3차원 나노 구조물을 제조할 수 있다. 사용된 템플레이트에 따라 단위면적당 표면적을 다르게 할 수 있으며, 사용된 고분자 또는 무기물질의 특성에 따라 물리/화학적 특성을 다르게 할 수 있다.
- [0100] 도 7c는 집전체(110) 상에 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 상태의 단면도이다.
- [0101] 금속층(120)을 구성하는 복수 개의 나노 구조물은 전해질이 그 사이에 개재될 수 있도록 충분한 간격을 두고 형성될 수 있다.
- [0102] 여기서, 금속층(120)으로는 카본(carbon)이 이용될 수 있다. 금속층으로 카본이 이용되면 카본층의 식각을 통해 3차원 구조를 형성시킬 수 있으며, 이렇게 형성된 3차원 구조의 카본 위에 금속을 도금하고 후술하는 바와 같이 금속황화물층(황화열처리) 또는 금속산화물층(산화열처리)을 형성할 수 있다. 이러한 방법에 따르면, 3차원 구

조의 카본과 전기전도도가 낮은 금속황화물 또는 금속산화물이 접촉되는 면적이 넓어져 기둥 전체가 금속황화물 또는 금속산화물이 형성된 구조에 비해 전극 저항이 낮아지고 전자를 공급할 수 있는 면적이 넓어져 전지의 성능이 향상될 수 있게 된다.

- [0103] 경우에 따라서는 금속층(120)으로는 아연(Zn), 철(Fe), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn), 납(Pb), 구리(Cu), 및 은(Ag) 등이 이용될 수 있다.
- [0104] 또한, 금속층(120)은 주로 나노 튜브(nano-tube), 나노 와이어(nano-wire), 나노 로드(nano-rod), 나노 파이버(nano-fiber)의 형태가 될 수 있으며, 경우에 따라 나노 링(nano-ring), 나노 혼(nano-horn) 중 적어도 하나의 형태로 형성될 수 있다.
- [0105] 선택적으로, 복수 개의 나노 구조물 사이(튜브형인 경우에는 튜브 내부 포함)에 나노 구조물들 사이의 빈 공간보다 작은 직경을 갖는 나노 입자들이 포함되는 것도 가능하다. 여기서, 나노 입자는 구형, 튜브형, 막대기형, 관상형 등으로 형성될 수 있다.
- [0106] 도 7c에서는 편의상 나노 로드(nano-rod) 형태의 나노 구조물들을 복수 개 도시하였으나, 집전체(110) 상에 형성되는 나노 구조물의 개수는 나노 구조물이 형성되는 간격에 따라 달라질 수 있다. 또한, 도 7c에서는 나노 구조물들이 일 방향으로 정렬되어 형성된 것으로 도시되어 있으나, 불규칙하게 배열되는 것도 가능하다. 또한, 나노 구조물들이 기판 표면으로부터 수직한 방향으로 형성된 것으로 도시되어 있으나, 나노 구조물들이 형성되는 방향에는 제한이 없다.
- [0107] 도 7d는 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 집전체(110) 상에 금속화합물층(130)이 형성된 상태의 단면도이다.
- [0108] 여기서, 금속 화합물층(130)은 나노 구조의 금속층(120)을 황화처리 또는 산화 처리하여 형성된 금속황화물 또는 금속산화물(130)이 될 수 있다.
- [0109] 금속황화물층(130)은 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 집전체(110)에 황화 처리 용액을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 대해서는 도 1c에서 상술하였으므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0110] 금속산화물층(130)은 3차원 나노 구조의 금속층(120)이 형성된 집전체(110)에 산화 열처리 또는 전구체를 이용한 열처리를 통해 형성할 수 있다.
- [0111] 도 8a 내지 8f는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 제조 과정에 따른 단면도이다. 한편, 설명의 편의상 이하에서 설명되는 도면들의 구성들 중 도 1 내지 도 5에 대한 설명과 중복되는 부분에 대해서는 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0112] 도 8a는 본 3차원 구조체에 사용되는 집전체(110) 상에 탄소층(150)이 형성된 상태의 단면도이다.
- [0113] 집전체(110)는 전극 활물질과 전지 단자 사이에 전자의 흐름을 만드는 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 한정되지 않고 이용될 수 있다.
- [0114] 탄소층(150)으로는 비결정성 카본이 이용될 수 있다.
- [0115] 도 8b는 탄소층(150)을 3차원 나노 구조 형태로 식각하기 위해 패턴이 형성된 마스크를 입힌 상태의 단면도이다.
- [0116] 이하에서는, 탄소층(150)을 에칭하여 3차원 나노 구조물을 형성하기 위한 식각 공정에 대해 설명하도록 한다.
- [0117] 식각공정은 그 방식에 따라 크게 습식 에칭(wet etching)과 건식 에칭(dry etching)으로 구분하는데, 습식 에칭이라 함은 금속 등과 반응하여 부식시키는 산(acid) 계열의 화학 약품을 이용하여 노출되어 있는(PR pattern이 없는) 부분을 녹여 내는 것을 말하며, 건식 에칭이라 함은 이온(ion)을 가속시켜 노출부위의 물질을 떼어냄으로써 패턴을 형성하는 것을 말한다.
- [0118] 또한 각각의 식각 방식은 선택적(selective) 에칭과 비선택적(nonselective) 에칭으로 나뉘는데 선택적 에칭이라 함은 여러 레이어(layer) 중에서 다른 레이어에는 영향을 주지 않고 표면의 레이어에만 반응을 하여 식각하는 것을, 비선택적 에칭은 기타 다른 레이어와도 반응하여 여러 레이어를 동시에 식각하는 것을 말한다.
- [0119] 습식 에칭에서의 선택적 에칭은 특정 물질에만 반응하도록 몇몇 화학약품을 조합하여 식각액(etchant)를 만들어 사용함으로써 가능하며 건식 에칭의 경우 특정 물질에만 반응하는 반응성 가스를 주입함으로써 가능해진다. 특히 건식 에칭의 경우 이온 가속만을 이용하는 IBE(ion beam etching)나 스퍼터링(sputtering)과 같이 카그네트

론(magnetron)을 이용하는 스퍼터링 에칭(sputtering etching)이 비선택적 에칭이며, 이온 가속에 반응성 가스(reactive gas)를 사용하는 RIE(reactive ion etching)는 선택적 에칭이다.

- [0120] 본 발명에 따른 탄소층(150) 식각의 경우는 습식 에칭과 건식 에칭이 모두 이용될 수 있으며, 그 중 선택적 에칭이 이용될 수 있다. 더 이상의 자세한 설명은 상술한 바 있으므로 생략하도록 한다.
- [0121] 도 8b에 도시된 바와 같이 최종적으로, 패턴이 형성된 마스크(10)를 이용하여 탄소층(150)을 식각한다. 여기서, 식각 방법으로는 상술한 건식 에칭 또는 습식 에칭이 이용될 수 있다.
- [0122] 이어서, 도 7c에 도시된 바와 같이 식각된 탄소층(150) 상에 남아 있는 마스크를 제거한다. 여기서, 마스크 제거액으로는 알코올(alcohol)류, 글리콜(glycol)류, 에테르(ether)류, 에스테르(ester)류 및 케톤(Ketone)류 등의 유기용매가 이용될 수 있다.
- [0123] 도 8a 내지 도 8c에 도시된 방법으로, 도 8d에 도시된 바와 같이 집전체(110) 상에 3차원 나노 구조의 탄소층(150)이 형성된 구조를 제작할 수 있게 된다. 여기서, 3차원 나노 구조를 형성하는 복수 개의 나노 구조물은 전해질이 그 사이에 개재될 수 있도록 충분한 간격을 두고 형성될 수 있다.
- [0124] 여기서, 나노 구조물은 주로 나노 튜브(nano-tube), 나노 와이어(nano-wire), 나노 로드(nano-rod), 나노 파이버(nano-fiber)의 형태가 될 수 있으며, 경우에 따라 나노 링(nano-ring), 나노 혼(nano-horn) 중 적어도 하나의 형태로 형성될 수 있다.
- [0125] 선택적으로, 복수 개의 나노 구조물 사이(튜브형인 경우에는 튜브 내부 포함)에 나노 구조물들 사이의 빈 공간보다 작은 직경을 갖는 나노 입자들이 포함되는 것도 가능하다. 여기서, 나노 입자는 구형, 튜브형, 막대기형, 관상형 등으로 형성될 수 있다.
- [0126] 도 8e는 차원 나노 구조로 식각된 형태의 탄소층(150) 상에 금속층(120)이 형성된 상태의 단면도이다. 금속층(120)은 무전해도금법, 전해도금법 등의 습식법과 스퍼터링법(sputtering), 진공증착법(evaporation) 등의 건식법을 통해 형성될 수 있다.
- [0127] 여기서, 무전해도금은 외부로부터 전기에너지를 공급받지 않고 금속염 수용액 중의 금속이온을 환원제의 힘에 의해 자기 촉매적으로 환원시켜 피처리물의 표면 위에 금속을 석출시키는 방법으로, 화학도금 혹은 자기촉매도금이라고도 한다. 전해도금은 전기분해의 원리를 이용하여 물체의 표면을 다른 금속의 얇은 막으로 덮어 씌우는 방법으로, 전기 도금이라고도 한다.
- [0128] 스퍼터링법은 박막 장비를 이용하여, 플라즈마 내에서 생성된 이온들로 하여금 웨이퍼에 달라붙게 하는 방법이며, 진공증착법은 금속재료를 증착시키기 위해 고진공($5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7}$ torr)에서 전자빔이나 전기 필라멘트를 이용해 보트를 가열하여 보트 위에 금속을 녹여 증류시켜 증류된 금속 차가운 웨이퍼 표면 위로 응축되도록 하는 원리를 이용하는 방법이다.
- [0129] 여기서, 금속층(120)으로는 아연(Zn), 철(Fe), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn), 납(Pb), 구리(Cu), 및 은(Ag) 등이 이용될 수 있다.
- [0130] 도 8f는 금속층(120)이 도금된 3차원 나노 구조의 탄소층(150) 상에 금속 화합물층(130)이 형성된 상태의 단면도이다.
- [0131] 여기서, 금속 화합물층(130)은 금속층(120)이 도금된 나노 구조의 탄소층(150)을 황화처리 또는 산화 처리하여 형성된 금속황화물 또는 금속산화물(130)이 될 수 있다.
- [0132] 금속황화물층(130)은 금속층(120)이 도금된 3차원 나노 구조의 집전체(110)에 황화 처리 용액을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 대해서는 도 1c에서 상술하였으므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0133] 금속산화물층(130)은 금속층(120)이 도금된 3차원 나노 구조의 집전체(110)에 산화 열처리 또는 전구체를 이용한 열처리를 통해 형성할 수 있다.
- [0134] 이러한 방법에 따르면, 3차원 구조의 카본과 전기전도도가 낮은 금속황화물 또는 금속산화물이 접촉되는 면적이 넓어져 기동 전체가 금속황화물 또는 금속산화물이 형성된 구조에 비해 전극 저항이 낮아지고 전자를 공급할 수 있는 면적이 넓어져 전지의 성능이 향상될 수 있게 된다.
- [0135] 한편, 도 6c 내지 6f에서는 편의상 나노 로드(nano-rod) 형태의 나노 구조물들을 복수 개 도시하였으나, 집전체(110) 상에 형성되는 나노 구조물의 개수는 나노 구조물이 형성되는 간격에 따라 달라질 수 있다. 또한, 도 6b

에서는 나노 구조물들이 일 방향으로 정렬되어 형성된 것으로 도시되어 있으나, 불규칙하게 배열되는 것도 가능하다.

- [0136] 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 단면도이다.
- [0137] 도 9a에 따르면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체는 집전체(110), 황화처리된 금속층(130)을 포함한다.
- [0138] 집전체(110)는 3차원 나노 구조 형태로 식각된 형태로, 예를 들어 도 6b 및 도 7c에서 설명된 방법으로 식각될 수 있다.
- [0139] 황화처리된 금속층(130)은 3차원 나노 구조 형태로 식각된 금속층(120)이 황화처리되어 활물질화된 형태로, 예를 들어 도 6c 및 7d에 도시된 방법으로 처리될 수 있다.
- [0140] 도 9b에 따르면, 본 발명의 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체는 집전체(110), 황화처리된 금속층(130), 코팅층(140)을 포함한다.
- [0141] 코팅층(140)은 고분자, 오일, 당류, 액상 실리콘 등을 코팅 후 열처리함으로써 형성될 수 있다.
- [0142] 도 10a 내지 10d는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 구성을 나타내는 평면도이다.
- [0143] 도 10a에 따르면, 집전체(110) 상에 수직으로 형성된 복수 개의 나노 구조물들은 전해질이 개재될 수 있도록 충분한 간격을 두고 형성된다. 한편, 도 9a에서는 나노 구조물들이 양 방향으로 정렬되어 형성된 것으로 도시되어 있으나, 불규칙하게 배열되는 것도 가능하다.
- [0144] 도 10b에 따르면, 집전체(110) 상에 수직으로 형성된 복수 개의 나노 구조물은 그룹을 형성하며, 각 그룹들은 전해질이 개재될 수 있도록 충분한 간격을 두고 형성된다. 또한, 각 나노 구조물 그룹들을 구성하는 나노 구조물들도 그 사이에 전해질이 개재될 수 있도록 충분한 간격을 두고 형성될 수 있다.
- [0145] 도 10c 및 도 10d에 따르면, 집전체(110) 상에 수직으로 형성된 복수 개의 나노 구조물은 삼각형 형상, 마름모 형상의 단면을 갖을 수 있다. 또는 다른 다각형 형상을 갖도록 형성되는 것도 가능하며, 각 나노 구조물의 단면 형상은 이에 한정되지 않는다.
- [0146] 한편, 도 10a 내지 도 10d에서는 설명의 편의를 위하여 집전체(110) 표면으로부터 나노 구조물(130)이 수직한 방향으로 형성된 것으로 도시하였으나, 이는 일 실시 예에 불과하며, 나노 구조물(130)이 형성되는 방향은 제한이 없다.
- [0147] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체를 형성하기 위한 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0148] 도 11에 따르면, 우선 집전체 상에 포지티브(Positive) 또는 네거티브(Negative) 방식을 이용하여 3차원 나노 구조의 금속층(120)을 형성한다(S10).
- [0149] 이어서, 금속층(120)이 형성된 집전체(110)를 증류수를 이용하여 세척하고, 건조 과정을 통해 잔류 수분을 제거한다(S20).
- [0150] 3차원 구조의 금속층(120)이 형성이 완료되면, 황화처리를 위한 황화처리용액을 제조한다(S30). 여기서, 황화처리용액은 증류수에 다황화 암모늄, 및 황화나트륨을 첨가한 용액이 기설정된 황화 온도 예를 들어, 80도에 도달하도록 승온 처리한 용액을 수 있다. 이 때, 황화처리용액의 원료 물질 중 하나인 황화나트륨이 완전히 녹아야 한다.
- [0151] 황화처리용액의 제조가 완료되면, 금속층(120)이 형성된 집전체(110) 상에 S30 단계에서 제조한 황화처리용액을 도포하고, 상온에서 소정 시간 예를 들어, 3시간 이상 동안 건조시킨 후, 소정 온도로 기설정된 시간 동안 두어 황화처리를 한다(S40).
- [0152] 황화 처리를 마치면, 집전체(110) 상에 형성된 금속층(120)은 금속황화물층(130)이 될 수 있다. 이를 증류수로 세척하고, 건조 과정을 통해 잔류 수분을 제거한다(S150).
- [0153] 도 12는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체를 형성하기 위한 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0154] 도 12에 따르면, 우선 집전체 상에 포지티브(Positive) 또는 네거티브(Negative) 방식을 이용하여 3차원 구조의 금속층(120)을 형성한다(S11).

- [0155] 이어서, 금속층(120)이 형성된 집전체(110)를 증류수를 이용하여 세척하고, 건조 과정을 통해 잔류 수분을 제거한다(S20).
- [0156] 이어서, 금속층(120) 상에 금속산화물층(130)을 형성하기 위한 전구체 용액을 제조한다. 여기서 산화물층은 양극 산화물, 음극 산화물, 금속 황화물등으로 형성될 수 있다.
- [0157] 한편, 전구체 용액은 용매에 금속 산화물 또는 금속 수산화물 전구체를 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 또는 금속 수산화물 전구체로는 Ni, Cu, Cr, Co, Zn 또는 Fe과 같은 금속의 염을 들 수 있고, 구체적으로는 질산 니켈, 아세트산 니켈, 염화 니켈, 탄산 니켈, 황산 니켈, 황산제일 철, 황산 코발트, 질산 코발트, 염화 코발트, 염화 아연, 황산 아연, 황산 구리, 염화제일 구리 또는 중크롬산 칼륨 등을 들 수 있다. 그러나, 상기 예시된 전구체는 일례에 불과하며, 본 발명에서는 전구 용액 내의 pH 변화에 따라 수산화물 또는 산화물을 생성시킬 수 있는 금속염을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0158] 금속 산화물 또는 금속 수산화물 전구체가 용해되는 용매의 종류 역시 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 물과의 혼합성이 우수한 유기 용매를 사용할 수 있다. 이러한 용매를 사용함으로써 물과 유기 용매가 균일하게 혼합된 용매의 제조가 가능하며, 금속 산화물 또는 금속 수산화물이 혼합 용매 내에 완전히 용해됨으로써, 전체적으로 균일한 용액의 제조가 가능해진다. 예를 들어, 유기 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올과 같은 알코올계 용매 등이 이용될 수 있다.
- [0159] 용매 내에 금속 산화물 또는 금속 수산화물 전구체를 투입하여 용액을 제조할 때, 용액의 농도는 목적하는 금속 산화물 또는 금속 수산화물 피막의 두께에 따라서 적절히 설정되며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0160] 이어서, 금속층(120) 상에 S31 단계에서 생성된 전구체 용액을 도포한 후 열처리하여 금속산화물층(130)을 형성한다(S41).
- [0161] 마지막으로 선택적으로 금속산화물층(130) 상에 도전성 향상을 위한 코팅층(140)을 형성할 수 있다. 코팅층(140)은 고분자, 오일, 당류, 액상 실리콘 등을 코팅 후 열처리함으로써 형성될 수 있다.
- [0162] 한편, 본 발명에 따른 3차원 나노 구조체는 전지의 전극으로 이용될 수 있다. 구체적으로, 이차전지, 고분자 전지, 전기화학 커패시터(예를 들어, 전기 이중층 커패시터, 의사 커패시터 등)의 전극으로 이용될 수 있다.
- [0163] 또한, 본 발명에 따른 3차원 나노 구조체는 황화처리에 의한 전극활물질질을 포함하여 원활한 전자 이동 경로를 제공할 수 있고, 다공성 탄소나노튜브를 포함함으로써, 전해질 함침 및 반응계 면적을 증대시킬 수 있다. 이와 같이 본 발명의 3차원 나노 구조체를 전극 활물질로 함유하는 본 발명의 전지, 커패시터의 기타 구성 및 구조는 특별히 한정되지 않고, 이 분야에 일반적인 재료 및 구조를 제한 없이 적용할 수 있다.
- [0164] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형 실시 예들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0165] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 형성 과정에 따른 단면도이다.
- [0166] 도 2a 내지 도 2c는 도 1a 내지 도 1c의 표면 형상을 나타낸 도면,
- [0167] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 정전류 테스트에 따른 충/방전을 나타낸 그래프이다.
- [0168] 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 싸이클 수에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- [0169] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체-전극 일체형 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0170] 도 6a 내지 6c는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 제조 과정에 따른 단면도이다.
- [0171] 도 7a 내지 7c는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 제조 과정에 따른 단면도이다.
- [0172] 도 8a 내지 8f는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 제조 과정에 따른 단면도이다.

[0173] 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 단면도이다.

[0174] 도 10a 내지 10d는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체의 구성을 나타내는 평면도이다.

[0175] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체를 형성하기 위한 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0176] 도 12는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 3차원 나노 구조체를 형성하기 위한 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0177] * 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

[0178] 10 : 집전체 20 : 도금 금속층

[0179] 30 : 금속황화물층 110 : 집전체

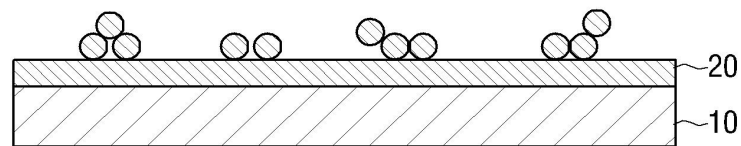
[0180] 120 : 금속층 130 : 금속황화물층

도면

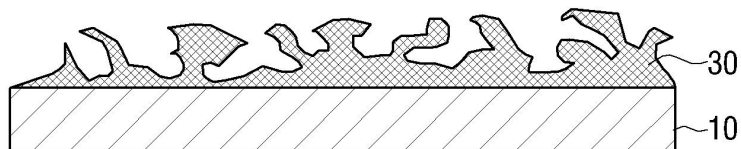
도면1a



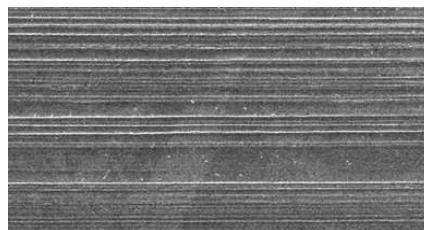
도면1b



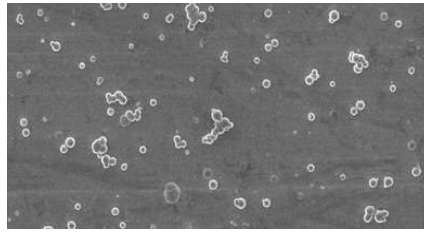
도면1c



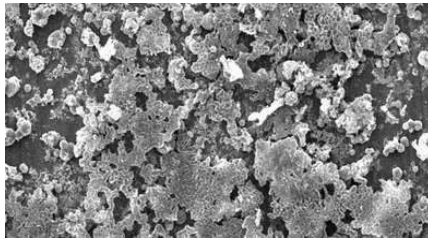
도면2a



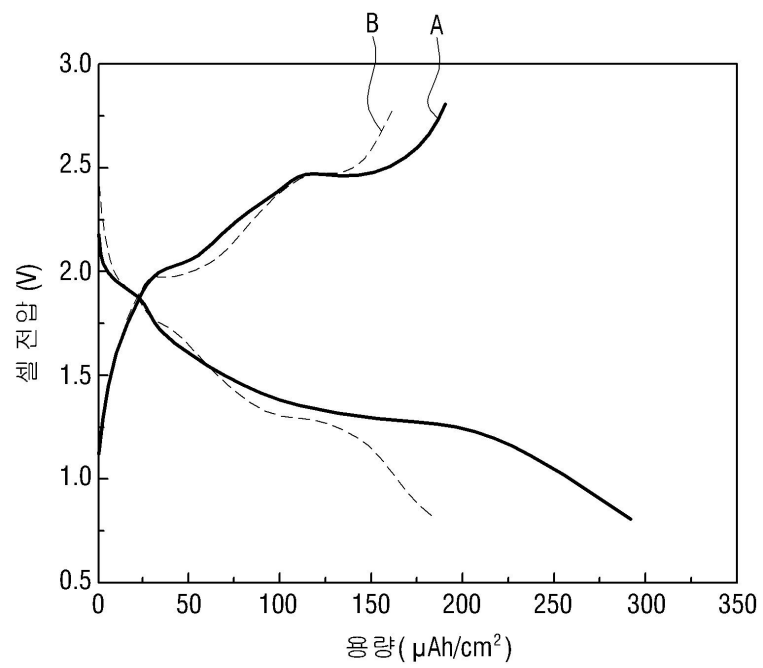
도면2b



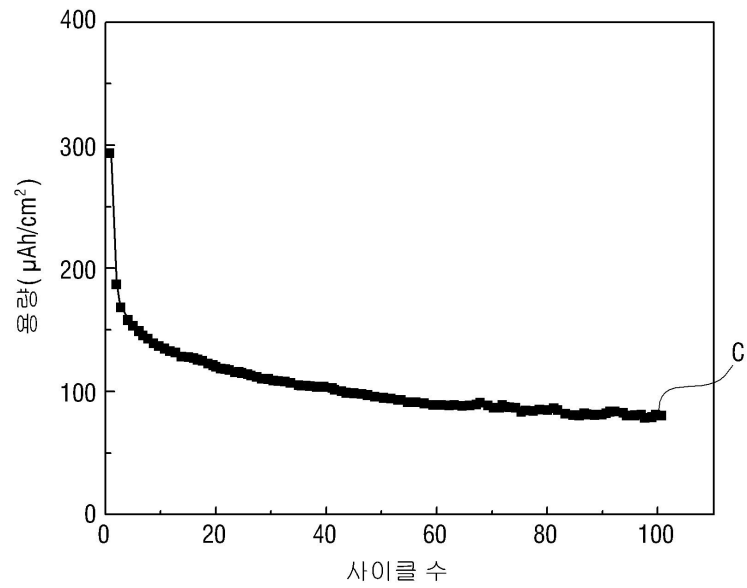
도면2c



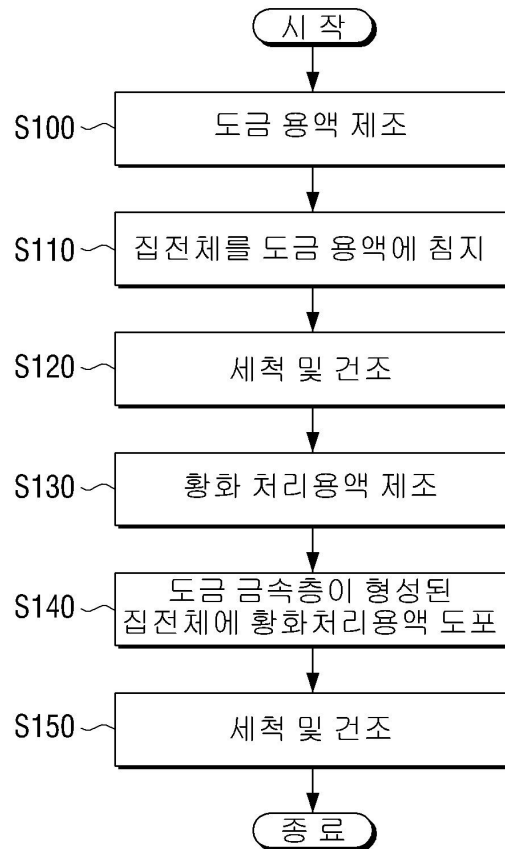
도면3



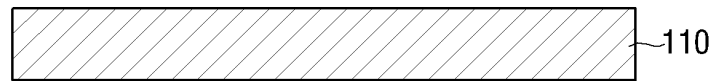
도면4



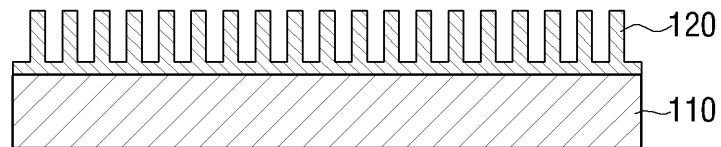
도면5



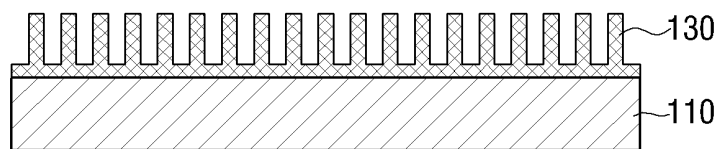
도면6a



도면6b



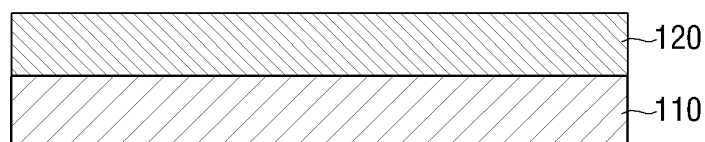
도면6c



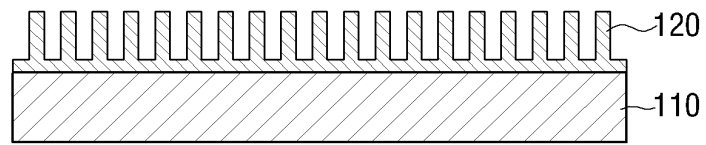
도면7a



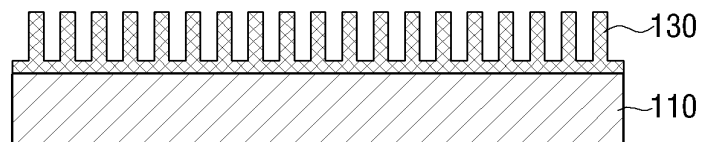
도면7b



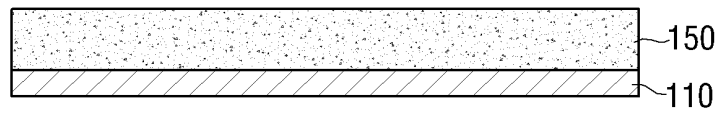
도면7c



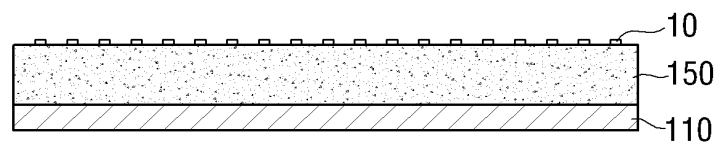
도면7d



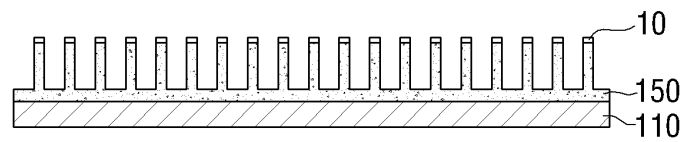
도면8a



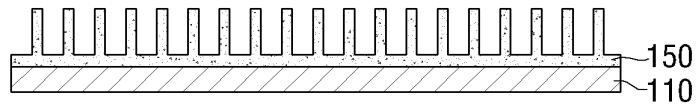
도면8b



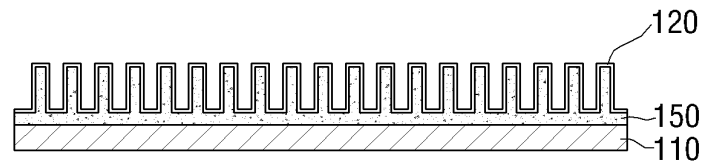
도면8c



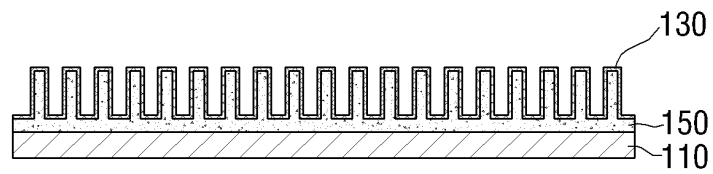
도면8d



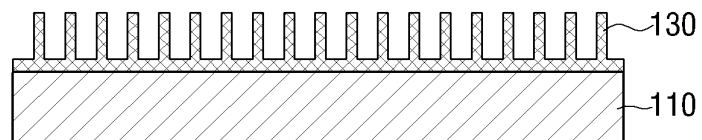
도면8e



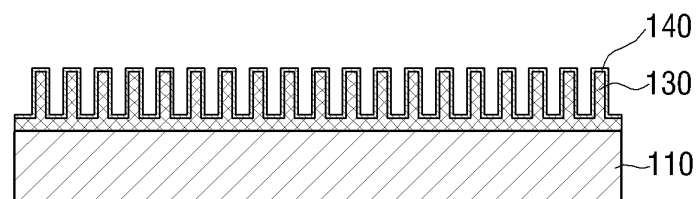
도면8f



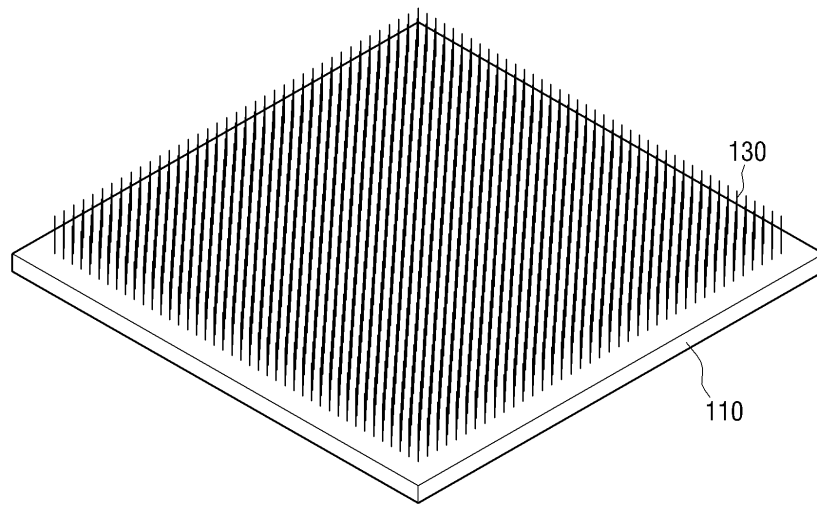
도면9a



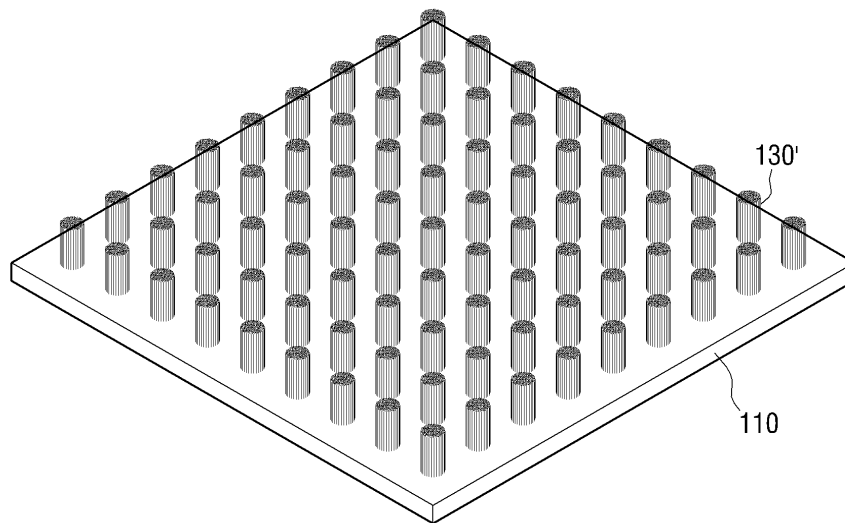
도면9b



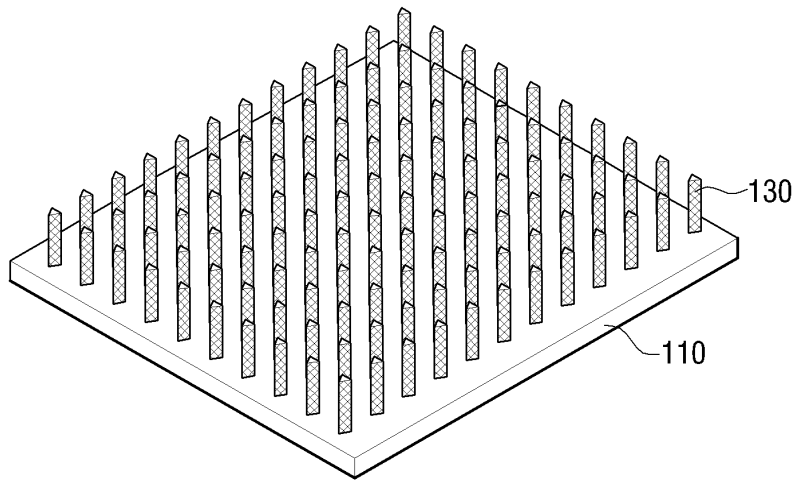
도면10a



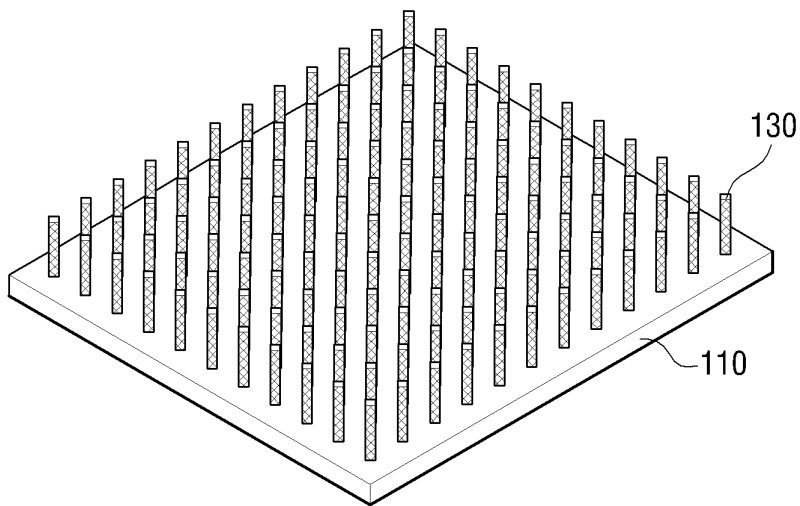
도면10b



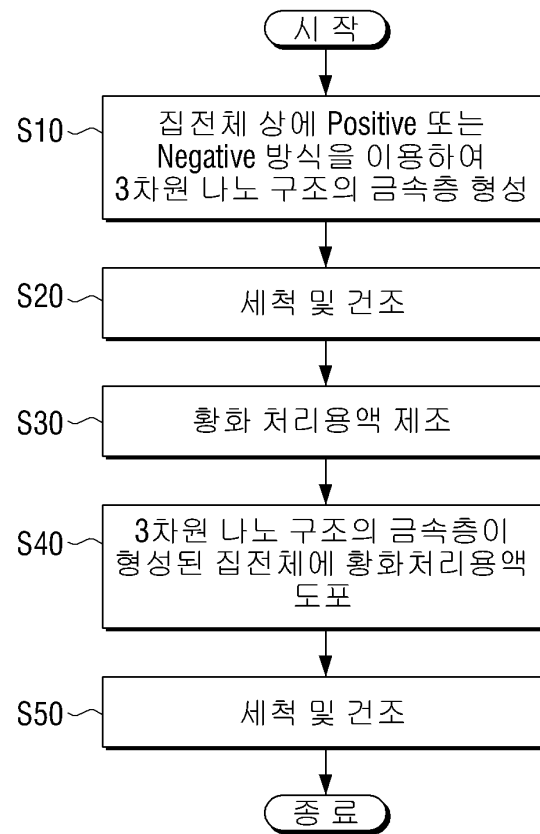
도면10c



도면10d



도면11



도면12

