(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월20일
(11) 등록번호 10-1043157
(24) 등록일자 2011년06월14일

(51) Int. Cl.
H01M 4/70 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2009-7018770
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년03월13일
심사청구일자 2009년09월08일
(85) 번역문제출일자 2009년09월08일
(65) 공개번호 10-2009-0109577
(43) 공개일자 2009년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/000564
(87) 국제공개번호 WO 2008/111315
국제공개일자 2008년09월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-063939 2007년03월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005196970 A
JP2006278104 A
JP2002319408 A
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
파나소닉 주식회사
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006 반치
(72) 발명자
야마모토 다이스케
일본국 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006반치 파나소닉 주식회사 내
이와모토 가즈야
일본국 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006반치 파나소닉 주식회사 내
고게쓰 야스타카
일본국 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006반치 파나소닉 주식회사 내
(74) 대리인
정석원, 홍기천, 강일우, 이상혁

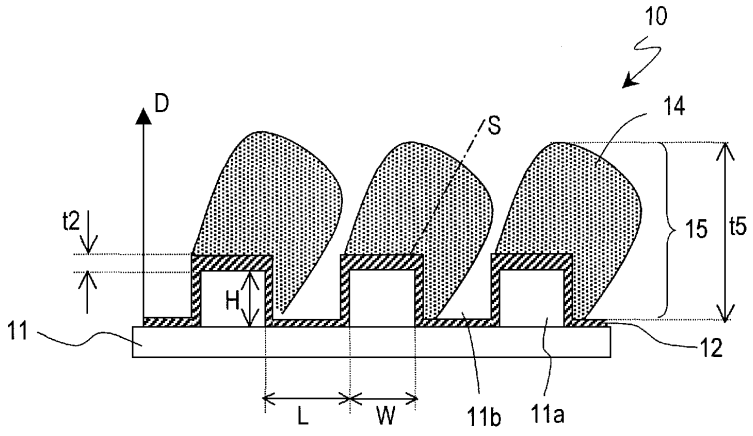
심사관 : 김지수

(54) 리튬 이차전지용 음극 및 그 제조방법과 리튬 이차전지용 음극을 구비한 리튬 이차전지

(57) 요 약

리튬 이차전지용 음극(10)은, 표면에 복수의 볼록부(11a)를 가진 집전체(11)와, 집전체(11) 위에 형성된 제1 활물질층(12)과, 제1 활물질층(12) 위에 위치하며 복수의 활물질입자(14)를 포함한 제2 활물질층(15)을 가지고, 복수의 활물질입자 (14) 각각은, 집전체(11)에서의 대응하는 볼록부(11a) 위에 위치하고, 제1 활물질층(12) 및 복수의 활물질입자(14)는, 각각, SiO_x(0<x<1)로 표시되는 화학 조성을 가진다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

표면에 복수의 볼록부를 가지는 집전체와,

상기 집전체상에 형성된 제1 활물질층과,

상기 제1 활물질층상에 형성되어, 복수의 활물질입자를 포함한 제2 활물질층을 가지며,

상기 복수의 활물질입자의 각각은, 상기 집전체에서의 대응하는 볼록부 위에 위치하고,

상기 제1 활물질층은 SiO_x(0.1≤x<1), 상기 복수의 활물질입자는 SiO_y(0<y<1)로 표시되는 화학 조성을 가지며,

상기 집전체와 상기 제1 활물질층과의 접촉면적은, 상기 복수의 활물질입자와 상기 제1 활물질층과의 접촉면적보다도 큰 리튬 이차전지용 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 복수의 볼록부는 상기 집전체의 표면에 규칙적으로 배열되어 있는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제1 활물질층의 두께는 0.01㎛ 이상 3㎛ 이하인 리튬 이차전지용 음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 복수의 활물질입자의 성장 방향은, 상기 집전체의 법선 방향에 대해서 경사져 있는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 5

리튬 이온을 흡장·방출 가능한 양극과,

제 1 항에 기재된 리튬 이차전지용 음극과,

상기 양극과 상기 리튬 이차전지용 음극 사이에 배치된 세퍼레이터와,

리튬 이온 전도성을 가진 전해질을 포함한 리튬 이차전지.

청구항 6

(A) 표면에 복수의 볼록부를 가진 집전체를 준비하는 공정과,

(B) 상기 집전체의 표면에, SiO_x(0.1≤x<1)로 표시되는 화학 조성을 가진 제1 활물질층을 형성하는 공정과,

(C) 상기 집전체에서의 각 볼록부 위에, 상기 제1 활물질층을 사이에 두고, SiO_y(0<y<1)로 표시되는 화학 조성을 가진 활물질입자를 형성하는 것에 의해, 복수의 활물질입자를 포함한 제2 활물질층을 형성하는 공정을 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 공정(B)는, 상기 집전체의 법선 방향에 대해서 ±20° 이내의 각도를 이루는 방향으로부터 상기 집전체에 규소를 공급하는 공정을 포함하고,

상기 공정(C)는, 상기 집전체의 법선 방향에 대해서 20° 이상 90° 이하의 각도를 이루는 방향에서 상기 집전체에 규소를 공급하는 공정을 포함한 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 공정(B)를 스퍼터법에 의해 행하는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 공정(B)을 증착법에 의해 행하는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 리튬 이차전지용 음극 및 그 제조방법과 리튬 이차전지용 음극을 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근래, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 휴대용 기기의 개발에 따라서, 그 전원으로서의 전지의 수요가 증대하고 있다. 상기와 같은 용도에 이용되는 전지에는, 높은 에너지 밀도가 요구된다. 이러한 요구에 대해서, 리튬 이차전지가 주목을 받고 있으며, 그 양극 및 음극의 각각에서, 종래보다 고용량 활물질의 개발이 이루어지고 있다. 그 중에서도, 매우 높은 용량을 얻을 수 있는 음극 활물질로서, 규소 (Si) 혹은 주석(Sn)의 단체, 산화물 또는 합금이 유망시되고 있다.

[0003] 그러나, 이들 음극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지용의 음극을 구성하면, 충방전의 반복에 따라서 음극에 변형이 생긴다고 하는 문제가 있다. 상기와 같은 음극 활물질은, 리튬 이온과 반응할 때에 큰 체적 변화를 일으키기 때문에, 충방전시의 음극 활물질에 대한 리튬 이온의 삽입 및 이탈의 반응에 의해서, 음극 활물질이 크게 팽창·수축한다. 그 때문에, 충방전을 반복하면, 음극에 큰 응력이 발생하여 뒤틀림이 생기고, 구김이나 끊어짐 등을 일으킬 우려가 있다. 또한, 음극에 뒤틀림이 생겨 변형하면, 음극과 세퍼레이터 사이에 공간이 생겨, 충방전 반응이 불균일해지고, 전지의 특성을 국부적으로 저하시킬 우려가 있다. 따라서, 상기의 음극 활물질을 이용하여, 충분한 충방전 사이클 특성을 가진 리튬 이차전지를 얻는 것은 곤란하였다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해서, 특허문헌 1은, 집전체상에, 규소로 이루어진 복수의 기둥형상의 활물질입자를 형성하는 것을 제안하고 있다. 이 구성에 의하면, 활물질 입자간에 규소의 팽창 응력을 완화하는 공간을 확보할 수 있으므로, 음극의 변형을 억제할 수 있어, 사이클 특성의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 특허문헌 2는, 집전체상에, 리튬과 합금을 형성하는 활물질로 이루어진 복수의 기둥형상체를 규칙적으로 배열시킨 전극 구조를 제안하고 있다. 이 전극 구조에서도, 기둥형상체 사이의 공극을 메우도록 기둥형상체가 팽창하므로, 팽창 응력에 의한 전극 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0005] 특허문헌 1 및 2에 제안된 음극에서는, 집전체 표면에 선택적으로 복수의 기둥형상의 활물질입자 또는 활물질체가 형성되어 있고, 이들 활물질입자 또는 활물질체는, 집전체의 법선 방향을 따라서 직립하고 있다. 그러나, 이러한 음극을 구비한 리튬 이차전지에서는, 양극 활물질층의 대부분이, 음극 활물질로 이루어진 활물질입자나 활물질체와 대향하지 않고, 집전체 표면 중의 활물질로 덮이지 않은 부분('집전체의 노출부'로 한다)과 대향해 버린다. 그 때문에, 충전시에 양극 활물질층으로부터 공급되는 리튬은, 음극 활물질에 흡장되지 않고, 음극 집전체의 노출부에 석출하기 쉬워진다. 따라서, 방전시에 음극으로부터 리튬이 효율적으로 방출되기 어려워지므로, 충방전 효율이 저하할 우려가 있다.

[0006] 이에 대해서, 본 출원인에 의한 특허문헌 3 및 특허문헌 4나, 집전체상에, 음극 활물질로 이루어진 복수의 기둥형상의 활물질입자가 형성된 음극에서, 활물질입자의 장축 방향을, 집전체 표면의 법선 방향에 대해서 경사시키는 것을 제안하고 있다. 이러한 구성에 의하면, 양극 활물질층중의 집전체의 노출부와 대향하는 부분의 비율을 작게 할 수 있으므로, 양극 활물질과 음극 활물질을 충분히 활용할 수 있어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2보다 높은 용량 유지율을 얻을 수 있다.

[0007] 특허문헌 1: 일본 공개특허공보2003-303586호

[0008] 특허문헌 2: 일본 공개특허공보2004-127561호

[0009] 특허문헌 3: 일본 공개특허공보2005-196970호

[0010] 특허문헌 4: 국제공개 제2007/015419호 팸플릿

발명의 상세한 설명

[0011] [발명의 개시]

[0012] [발명이 해결하고자 하는 과제]

[0013] 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 제안된 구성에서는, 집전체 표면에 기둥형상의 활물질입자가 형성되어 있기 때문에, 각 활물질입자와 집전체 표면의 접촉 면적이 작고, 각 활물질입자와 집전체의 밀착성을 충분히 확보할 수 없을 우려가 있다. 따라서, 충방전을 반복하면, 활물질입자 및 집전체의 팽창율의 차에 따라, 활물질입자가 집전체로부터 박리 또는 탈락하여, 충방전 특성을 저하시키는 요인이 될 수 있다.

[0014] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 음극 활물질의 팽창 응력에 의한 음극의 변형을 억제하는 동시에, 음극 활물질의 집전체로부터의 박리 또는 탈락을 억제하고, 리튬 이차전지의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 데에 있다.

[0015] [과제를 해결하기 위한 수단]

[0016] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은, 표면에 복수의 볼록부를 가진 집전체와, 집전체상에 형성된 제1 활물질층과, 제1 활물질층상에 형성되어, 복수의 활물질입자를 포함한 제2 활물질층을 가진다. 복수의 활물질입자의 각각은, 집전체에서의 대응하는 볼록부 위에 위치하고, 제1 활물질층 및 복수의 활물질입자는, 각각, SiO_x(0<x<1)로 표시되는 화학 조성을 가진다.

[0017] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극에 의하면, 활물질입자와 집전체 사이에 제1 활물질층이 형성되어 있으므로, 집전체상에 활물질입자만이 형성된 경우와 비교해서, 활물질입자와 집전체의 밀착성을 대폭 개선할 수 있다. 따라서, 활물질입자의 집전체 표면으로부터의 박리를 억제할 수 있다.

[0018] 또한, 집전체 표면의 복수의 볼록부에 의해서 활물질 입자간의 간격이나 제2 활물질층에서 차지하는 공극의 체적율(공극율)을 제어할 수 있기 때문에, 충전시에, 활물질입자나 제1 활물질층이 리튬 이온을 흡장하여 팽창하더라도, 그 팽창 공간을 활물질입자 사이에 확보할 수 있다. 따라서, 집전체에 가해지는 팽창 응력이 완화되기 때문에, 충방전의 반복에 의한 음극의 변형을 억제할 수 있다.

[0019] 상술한 바와 같이, 충방전의 반복에 따른 음극의 변형이나 활물질입자의 집전체로부터의 박리를 억제할 수 있으므로, 리튬 이차전지의 충방전 사이클 특성을 향상할 수 있다. 또한, 활물질입자의 박리에 기인하는 리튬 이차전지의 불가역용량의 증가를 억제할 수 있다.

[0020] 또한, 제1 활물질층 및 활물질입자는 SiO_x(0<x<1)로 표시되는 화학 조성을 가지므로, 충분한 충방전 용량을 확보할 수 있다. 또한, 집전체 표면에 제1 활물질층을 형성하는 것에 의해, 집전체상에 활물질입자만이 형성된 경우에 비해, 집전체 표면 중의 활물질로 덮이지 않은 부분(노출부)의 비율을 줄일 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극을 이용하여 리튬 이차전지를 구성함으로써, 양극 활물질층과 집전체의 노출부의 대향면에서 리튬이 석출하여, 충방전 효율이 저하하는 것을 억제할 수 있다.

[0021] [발명의 효과]

[0022] 본 발명에 의하면, 집전체와 활물질입자 사이에 제1 활물질층을 형성하는 것에 의해, 활물질입자와 집전체의 밀착성을 향상시킬 수 있으므로, 활물질입자의 집전체로부터의 박리를 억제할 수 있다. 또한, 각 활물질입자를 집전체 표면의 대응하는 볼록부 위에 위치시키는 것에 의해서, 활물질 입자간에, 활물질입자나 제1 활물질층이 팽창하기 위한 공간을 확보할 수 있으므로, 팽창 응력을 완화할 수 있고, 팽창 응력에 기인하는 음극의 변형을 억제할 수 있다. 따라서, 리튬 이차전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

실 시 예

[0060] [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0061] 아래에 도면을 참조하면서, 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 음극의 어느 바람직한 실시형태를 설명한다.

[0062] 먼저, 도 1을 참조한다. 도 1은, 본 실시형태의 리튬 이차전지용 음극(이하, '음극'이라고도 한다)의 모식적인 단면도이다.

[0063] 음극(10)은, 집전체(11)와, 집전체(11)의 표면에 형성된 제1 활물질층(12)과, 제1 활물질층(12) 위에 형성되어 복수의 활물질입자(14)를 포함한 제2 활물질층(15)을 구비한다. 집전체(11)의 표면에는 복수의 볼록부(11a)가 규칙적으로 배열되어 있다. 이들 볼록부(11a)는, 집전체(11)의 표면에 형성된 홈(11b)에 의해 규정되어 있다.

제1 활물질층(12)은, 집전체(11)의 표면을 덮도록 형성되어 있으며, SiO_x(0<x<1)로 표시되는 화학 조성을 가지고 있다. 복수의 활물질입자(14)는, 집전체(11)의 대응하는 볼록부(11a) 위에, 제1 활물질층(12)을 사이에 두고 설치되어 있으며, SiO_x(0<x<1)로 표시되는 화학 조성을 가지고 있다. 또한, 각 활물질입자 (14)의 성장 방향 S는, 집전체(11)의 법선 방향 D에 대해서 경사져 있다. 집전체 (11)의 법선 방향 D는, 집전체(11)의 표면에서의 요철을 평균화하여 얻어지는 가상적인 평면에 대해서 수직인 방향을 말하는 것으로 한다.

[0064] 본 명세서에서는, 활물질입자(14) 및 제1 활물질층(12)의 화학 조성에서의 상기 x는, 각각, 활물질입자(14) 및 제1 활물질층(12)의 규소량에 대한 산소량의 몰비(이하, 간단히 '산소 비율'이라고도 한다)의 평균치를 의미한다. 한편, 활물질입자(14) 및 제1 활물질층(12)의 화학 조성은, 활물질입자(14)나 제1 활물질층(12)에 보전 또는 흡장된 리튬을 제외한 조성이다. 또한, 활물질입자(14) 및 제1 활물질층(12)은, 실질적으로 상기 화학 조성을 가지고 있으면 좋고, Fe, Al, Ca, Mn, Ti 등의 불순물을 포함하고 있어도 좋다.

[0065] 본 실시형태의 음극(10)에서는, 집전체(11) 표면의 대략 전체가 제1 활물질층(12)으로 덮여 있으며, 제1 활물질층(12)과 집전체(11)의 접촉 면적이 크기 때문에, 제1 활물질층(12)과 집전체(11)의 밀착성이 극히 높다. 또한, 활물질입자(14)는 제1 활물질층(12)과 접하고 있으므로, 활물질입자(14)가 집전체(11)에 접하는 구성과 비교해서, 충방전의 반복에 의해서 박리하기 어렵다. 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)는, 모두 SiO_x(0<x<1)로 표시된 화학 조성을 가지며, 충방전에 따른 체적 팽창율의 차가 작기 때문이다. 따라서, 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)가 집전체(11)로부터 박리하는 것을 억제할 수 있다.

[0066] 또한, 복수의 활물질입자(14)는, 집전체(11)의 표면에 소정의 간격을 두고 배치된 볼록부(11a) 위에 제1 활물질층(12)을 사이에 두고 형성되어 있으며, 홈 (11b) 위에는 형성되지 않는다. 따라서, 활물질입자(14) 사이에 활물질입자(14)의 팽창을 위한 공간을 확보할 수 있으므로, 전지의 충방전에 따른 활물질입자(14)의 팽창 및 수축에 의해서 발생하는 응력을 완화하여, 음극의 변형을 억제할 수 있다.

[0067] 이와 같이, 본 실시형태에 의하면, 충방전의 반복에 의한 활물질의 집전체 (11)로부터의 박리나 음극의 변형을 억제할 수 있으므로, 충방전 사이클 특성 및 신뢰성이 뛰어난 이차전지를 제공할 수 있다.

[0068] 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)의 화학 조성은, SiO_x(0<x<1)로 표시된다. 상기 x는, 상술한 바와 같이, 규소량에 대한 산소량의 몰비(산소 비율)의 평균치이다. 일반적으로, 규소를 포함한 음극 활물질에서는, 그 산소 비율이 높아질수록, 이론 용량은 감소하지만, 충전에 의한 체적 팽창률이 작아진다. 본 실시형태에서는, x가 0보다 크기 때문에, 규소(x=0)에 비해 충방전에 따른 팽창 및 수축이 억제되고 있으며, 따라서, 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)의 팽창 응력에 기인하는 충방전 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다. 한편, x의 값이 너무 커지면, 전자 전도성이 감소하고, 극판 저항이 증가하기 때문에 출력 특성이 저하해 버린다. 본 실시형태에서는, x는 1 미만이기 때문에, 극판 저항을 낮게 억제할 수 있다.

[0069] 제1 활물질층(12)의 화학 조성에서의 x의 값은, 0.5 이상 1.0 미만인 것이 바람직하다. x가 0.5 이상이면, 충방전에 따른 팽창 및 수축을 보다 효과적으로 억제할 수 있고, 또한, x가 1.0 미만이면, 극판 저항을 보다 낮게 억제하는 동시에, 높은 이론 용량을 확보할 수 있다.

[0070] 또한, 활물질입자(14)의 화학 조성에서의 x의 값은 0.05 이상 0.7 이하인 것이 바람직하다. 활물질의 용량을 확보하기 위해서는 x의 값을 작게 할 필요가 있지만, x의 값을 0.7 이하로 하면, 고용량화를 달성하는 것이 가능하게 된다. 한편, 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)에서의 x의 값은, 동일해도 좋고, 달라도 좋다.

[0071] 본 실시형태에서는, 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)에서의 산소 농도 프로파일은, 두께 방향으로 변화하고 있어도 좋다. 그러한 경우에도, 제1 활물질층 (12) 및 활물질입자(14)에서의 규소량에 대한 산소량의 몰비(산소 비율)의 평균치 x가 상술한 범위내이면 좋다.

[0072] 도 1에 도시한 구성에서는, 제1 활물질층(12)은, 집전체(11)의 표면 전체를 덮도록 형성되어 있고, 그 두께 t2는, 집전체(11)의 표면에 걸쳐 대략 균일하다. 여기서 말하는 '집전체(11)의 표면 전체'는, 집전체(11)의 표면에 형성된 볼록부 (11a)의 상면 및 측면도 포함한다. 이와 같이, 집전체(11)의 표면 전체에 제1 활물질층(12)이 형성되어 있으면, 집전체(11)와 제1 활물질층(12)의 접촉 면적이 증대할 뿐만 아니라, 활물질입자(14)를 보다 확실하게 제1 활물질층(12) 위의 배치할 수 있으므로 유리하다. 또한, 집전체(11)의 표면에서, 제1 활물질층(12)이 형성되어 있지 않은 부분이 존재하면, 그 부분의 근방에서 제1 활물질층(12)이 박리하기 쉬워진다고 생각되지만, 도시한 구성에 의하면, 제1 활물질층(12)이 집전체(11)의 표면 전체를 덮고 있으므로, 제 1 활물질층(12)의 박리를 효과적으로 억제할 수 있다.

[0073] 한편, 본 실시형태에서의 제1 활물질층(12)은, 집전체(11)와 활물질입자(14)가 직접 접하지 않도록, 집전체(11)와 활물질입자(14)의 사이에 배치되어 있으면 좋고, 집전체(11)의 표면 전체를 덮지 않아도 좋다. 예를 들면, 집전용 리드부 등을 설치하기 위해서, 필요에 따라서, 부분적으로 제거되어 있어도 좋다. 또한, 제1 활물질층(12)의 두께 t2도 대략 균일하지 않아도 좋다. 그러한 경우에도, 집전체 (11)와 제1 활물질층(12)의 접촉 면적이, 활물질입자(14)와 제1 활물질층(12)의 접촉 면적보다 충분히 크면, 활물질입자(14)가 집전체(11)로부터 박리하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0074] 제1 활물질층(12)의 두께 t2는, 0.01㎛ 이상 3㎛ 이하인 것이 바람직하다. 제1 활물질층(12)의 두께 t2가 0.01㎛ 미만이면, 제1 활물질층(12)의 강도가 작아지기 때문에, 충방전의 반복에 의해서 제1 활물질층(12)에 파손이 생길 우려가 있고, 그 결과, 제1 활물질층(12)과 집전체(11)의 접착 강도를 충분히 향상할 수 없는 경우가 있기 때문이다. 한편, 제1 활물질층(12)의 두께 t2가 3㎛를 넘으면, 충방전시의 제1 활물질층(12)의 팽창 응력이 커지므로, 음극(10)에 구김, 끊어짐 등을 발생시킬 우려가 있다. 두께 t2는, 보다 바람직하게는 0.01㎛ 이상 1㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.01㎛ 이상 0.7㎛ 이하이며, 이에 따라, 제1 활물질층(12)의 팽창 응력을 보다 작게 억제하면서, 제1 활물질층(12)과 집전체(11)의 접착 강도를 확보할 수 있다. 제1 활물질층(12)의 두께 t2는, 집전체(11)의 표면 전체에 걸쳐 대략 균일하지 않아도 되고, 예를 들면, 볼록부(11a)의 측면에서 얇고, 상면에서 두꺼워도 된다. 그러한 경우에는, 예를 들면, 제1 활물질층(12) 중의 볼록부(11a)의 상면에 위치하는 부분의 두께가 상기 두께 t2의 범위내인 것이 바람직하다.

[0075] 제1 활물질층(12)의 두께 t2는, 예를 들면 전자현미경 관찰을 이용하여 간편하게 측정할 수 있다. 한편, 제1 활물질층(12)과 활물질입자(14)의 화학조성이 대략 동일하기 때문에, 이들 계면을 특정할 수 없는 경우에는, 제1 활물질층(12)의 두께 t2로서 제1 활물질층(12)중의 집전체(11)의 홈(11b) 위에 위치하는 부분의 두께를 측정해도 좋다.

[0076] 활물질입자(14)는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 집전체(11)의 법선 방향 D에 대해서 경사진 성장 방향 S를 가지는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의해, 리튬 이차전지에서, 양극 활물질층 중의 활물질입자(14)와 대향하는 부분의 면적을 증가시킬 수 있으므로, 충방전 효율을 높일 수 있다. 이러한 활물질입자(14)는, 예를 들면, 산소가스가 도입된 챔버 내에서, 집전체(11)의 표면에, 집전체(11)의 법선 방향에 대해서 경사진 방향으로부터 규소를 입사하는 것에 의해서 형성할 수 있다(경사 증착).

[0077] 활물질입자(14)의 성장 방향 S와 집전체(11)의 법선 방향 D가 이루는 각도는, 10° 이상인 것이 바람직하다. 상기 각도가 10° 이상이면, 양극 활물질층 중의 활물질입자(14)와 대향하는 부분의 면적을 충분히 증가시킬 수 있으므로, 충방전 효율을 보다 확실하게 높일 수 있다. 한편, 상기 각도는 90° 미만이면 좋지만, 90° 에 가까워질수록 활물질입자(14)를 형성하는 것이 곤란해지기 때문에, 80° 미만인 것이 바람직하다.

[0078] 한편, 본 실시형태의 활물질입자(14)는, 집전체(11)의 법선 방향 D를 따라서 성장하고 있어도 좋다. 상술한 바와 같이, 특허문헌 1에 개시된 음극에서는, 활물질입자가 집전체의 법선 방향을 따라서 직립하고 있으며, 리튬 이차전지를 구성한 경우에, 양극 활물질층의 일부가 집전체의 노출부(집전체 표면 중의 활물질로 덮이지 않은 부분)와 대향하기 때문에, 충방전 효율이 저하된다고 하는 문제가 있었다. 이에 대해, 본 실시 형태에 의하면, 집전체(11)의 표면이 제1 활물질층(12)으로 덮여 있어, 노출하고 있지 않기 때문에, 활물질입자(14)가 법선 방향 D에 대해서 경사져 있지 않은 경우에도, 양극 활물질층과 집전체의 노출부가 대향하는 것에 의한 충방전 효율의 저하를 방지할 수 있다.

[0079] 또한, 도 1에 도시한 구성에서는, 집전체(11)의 각 볼록부(11a)의 표면에, 제1 활물질층(12)을 사이에 두고, 1개씩 활물질입자(14)가 마련되어 있지만, 1개의 볼록부(11a)의 표면에 복수개의 활물질입자(14)가 마련되어 있어도 좋다. 그러한 경우에도, 집전체(11)의 홈(11b)에는 활물질입자(14)가 존재하지 않기 때문에, 홈 (11b) 위에 활물질입자(14)의 팽창 공간을 확보할 수 있다.

[0080] 제2 활물질층(15)의 두께 t5는, 활물질입자(14)의 두께와 동일하고, 특별히 한정하지 않지만, 전지의 에너지 밀도, 생산성, 신뢰성 등의 관점으로부터, 0.5㎛ 이상 50㎛ 이하인 것이 바람직하다. 제2 활물질층(15)의 두께 t5가 0.5㎛ 이상, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상이면, 보다 높은 전지 에너지를 얻을 수 있다. 또한, 두께 t5가 50㎛ 이하, 보다 바람직하게는 30㎛ 이하이면, 활물질입자(14)를 형성할 때에 생기는 크랙을 저감할 수 있으므로, 음극(10)의 신뢰성을 높일 수 있다.

[0081] 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)에 포함되는 활물질은, 단결정, 다결정, 미세 결정 등의 결정질이어도 좋고, 아몰퍼스이어도 좋다. 여기서 설명하는 '다결정의 활물질'이란, 사이즈가 100㎚보다 큰 복수의 결정자(결

정립:crystallite)를 포함하고, '미세 결정의 활물질'이란, 사이즈가 100㎚ 이하의 복수의 결정자를 포함한다. 제1 활물질층(12) 또는 활물질입자(14)에 포함되는 활물질이 비정질인지, 또는 미세 결정인지는, 예를 들면 X선 회절(XRD), 투과형 전자현미경(TEM) 등을 이용하여 확인할 수 있다. 예를 들면, 제1 활물질층(12) 또는 활물질입자(14)의 XRD 측정으로 얻어지는 회절 패턴에 있어서, 샤프한 피크가 보이지 않고, 브로드한 할로 패턴(broad halo pattern)만이 관측되는 경우, 그 제1 활물질층(12) 또는 활물질입자(14)는 실질적으로 비정질이라고 판단할 수 있다.

[0082] 본 실시형태에서의 집전체(11)는, 특별히 한정하지 않지만, 구리, 구리합금, 티탄, 니켈, 스테인리스 등의 금속박의 표면에, 홈(11b) 및 복수의 볼록부(11a)를 포함한 규칙적인 요철 패턴을 형성하는 것에 의해 얻을 수 있다. 금속박으로서는, 예를 들면 압연구리박, 압연구리합금박, 전해구리박, 전해구리합금박 등의 금속박이 바람직하게 이용된다. 요철 패턴이 형성되기 전의 금속박의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1㎛ 이상 50㎛ 이하인 것이 바람직하다. 50㎛ 이하이면, 체적 효율을 확보할 수 있고, 또한, 1㎛ 이상이면, 집전체(11)의 취급이 용이해지기 때문이다. 또한, 요철 패턴의 형성 방법도 특별히 한정되지 않고, 절삭법, 도금법, 전사법 등을 이용할 수 있다.

[0083] 집전체(11)의 표면에 이러한 규칙적인 요철 패턴이 형성되어 있으면, 제1 활물질층(12)의 표면도 이것을 반영한 패턴을 가진다. 이러한 제1 활물질층(12) 위에, 상술한 경사 증착에 의해서 규소 산화물을 성장시키면, 섀도잉 효과(shadowing effect)를 이용하여, 볼록부(11a) 위에만 선택적으로 활물질입자(14)를 형성할 수 있다. 섀도잉 효과에 대해서는, 다음에 상세히 설명한다. 따라서, 요철 패턴에서의 볼록부(11a)나 홈(11b)의 형상이나 사이즈, 배열 피치 등을 적절히 선택함으로써, 활물질입자(14)의 배치나 간격을 조정할 수 있어, 제2 활물질층(15)에 차지하는 공극의 체적율(공극율)을 제어할 수 있으므로, 활물질입자(14)의 팽창에 의한 음극 (10)의 변형을 효과적으로 억제할 수 있다. 한편, 요철 패턴의 구성이나 형성 방법은, 본원의 출원인에 의한 미공개된 특허출원(일본 특원2006-284918호)에도 예시되어 있다.

[0084] 본 실시형태에서의 볼록부(11a)는, 도 1에 도시한 바와 같은 기둥형상체에 한정되지 않는다. 집전체(11)의 법선 방향 D으로부터 본 볼록부(11a)의 정투영상은, 정방형, 장방형, 사다리꼴, 마름모형 및 평행사변형 등의 다각형, 원형, 타원형 등이어도 좋다. 또한, 집전체(11)의 표면에 대해서 수직인 단면에서의 볼록부 (11a)의 형상은, 예를 들면 다각형, 반원형, 궁형 등이다. 볼록부(11a)의 높이 H는, 예를 들면 2㎛ 이상 20㎛ 이하이다.

[0085] 볼록부(11a)의 상면에서의 폭 W는 50㎛ 이하가 바람직하고, 이에 따라, 활물질입자(14)의 팽창 응력에 의한 음극(10)의 변형을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 보다 바람직하게는 20㎛ 이하이다. 한편, 볼록부(11a)의 상면의 폭 W가 너무 작으면, 활물질입자(14)와 제1 활물질층(12)의 접촉 면적을 충분히 확보할 수 없을 우려가 있기 때문에, 폭 W는 1㎛ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 볼록부(11a)가, 집전체(11)의 표면에 수직인 측면을 가진 기둥형상체인 경우에는, 인접하는 볼록부 (11a) 사이의 거리 L, 즉 홈(11b)의 폭은, 바람직하게는 볼록부(11a)의 폭 W의 30% 이상, 보다 바람직하게는 50%이상이며, 이에 따라, 활물질입자(14) 사이에 충분한 공극을 확보하여 팽창 응력을 대폭 완화할 수 있다. 한편, 인접하는 볼록부(11a) 사이의 거리 L가 너무 크면, 용량을 확보하기 위해서 활물질입자(14)의 두께가 증대해 버리기 때문에, 거리 L는 볼록부(11a)의 폭 W의 250% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200% 이하이다. 한편, 볼록부(11a)의 상면의 폭 W 및 인접하는 볼록부(11a)의 거리 L은, 각각, 집전체(11)의 표면에 수직이고, 또한, 활물질입자(14)의 성장 방향을 포함한 단면에서의 폭 및 거리를 가리키는 것으로 한다.

[0086] 또한, 각 볼록부(11a)의 상면은 평탄해도 좋지만, 요철을 가진 것이 바람직하고, 그 표면 거칠기 Ra는 0.3㎛ 이상 5.0㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0087] 여기서 말하는 '표면 거칠기 Ra'란, 일본공업규격(JISB 0601-1994)에 정해진 '산술 평균 거칠기 Ra'를 가리키며, 예를 들면 표면 거칠기 기구 등을 이용하여 측정할 수 있다. 볼록부(11a)의 상면이, 표면거칠기 Ra가 0.3㎛ 이상인 요철을 가지고 있으면, 그 위에 형성되는 제1 활물질층(12)도 동일한 표면 요철을 가지며, 볼록부(11a) 위에 활물질입자(14)가 성장하기 쉽고, 그 결과, 활물질입자(14) 사이에 충분한 공극을 확실하게 형성할 수 있다. 한편, 표면거칠기 Ra가 너무 크면 집전체 (11)가 두꺼워져 버리기 때문에, 표면거칠기 Ra는 5.0㎛ 이하인 것이 바람직하다. 게다가, 집전체(11)의 표면거칠기 Ra가 상기 범위내(0.3㎛ 이상 5.0㎛ 이하)이면, 집전체(11)와 제1 활물질층(12)의 부착력을 충분히 확보할 수 있으므로, 제1 활물질층(12)의 박리를 방지할 수 있다.

[0088] 한편, 본 실시형태에서의 집전체(11)의 표면에는 볼록부(11a)가 규칙적으로 배열되어 있지만, 볼록부(11a)의 배열이 규칙적이지 않아도 본 발명의 효과를 얻을 수 있다.

[0089] 본 실시 형태의 음극은, 도 1에 도시한 구성에 한정되지 않는다. 예를 들면, 각 활물질입자(14)는 한방향으로 성장한 입자가 아니어도 좋고, 성장 방향 S가 다른 복수의 부분을 가지고 있어도 좋다. 이하, 본 실시형태의 음극의 다른 구성의 일례를 설명한다.

[0090] 도 2는, 본 실시 형태의 음극의 다른 구성을 예시하는 모식적인 단면도이다. 도 2에 도시한 예에서는, 활물질입자(14)는, 성장 방향 S에 의해서 7개의 부분 p1~p7로 나눌 수 있다. 이러한 활물질입자(14)는, 증착 방향을 변화시켜 복수 단계의 증착을 행하는 것에 의해서 얻을 수 있다. 각 활물질입자(14)에서의 복수의 부분 p1~p7의 성장 방향은 전부 달라도 좋다. 또한, 복수의 부분 p1~p7의 성장 방향은, 활물질입자마다 동일해도 좋고, 달라도 좋다. 또한, 집전체(11)의 양면에, 각각, 제1 활물질층(12) 및 활물질입자(14)가 형성된 음극을 제작하는 경우에는, 각각의 면에 형성된 활물질입자(14)의 구조(성장 방향이나 두께 등)는 동일해도 좋고, 달라도 좋다.

[0091] 다음에, 본 실시형태의 음극의 제조방법을 설명한다. 본 실시형태의 제조방법은, 집전체의 표면에 제1 활물질층을 형성하는 공정과, 제1 활물질층 위에 복수의 활물질입자를 형성하는 것에 의해, 제2 활물질층을 얻는 공정을 포함한다. 제1 활물질층의 형성은, 스퍼터법 또는 증착법 등의 진공 프로세스에 의해서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 활물질층의 형성에는, 진공 프로세스 중에서도 성막 속도가 빠른 증착법이 바람직하게 이용된다. 전지 용량을 확보하기 위해서 제2 활물질층의 두께를 크게 할 필요가 있기 때문이다.

[0092] 이하, 도면을 참조하면서, 도 1에 도시한 음극(10)을 제조하는 방법을 구체적으로 설명한다. 도 3(a)~(e)는, 음극(10)의 제조방법을 설명하기 위한 공정 단면도이다.

[0093] 먼저, 도 3(a)에 도시하는 바와 같이, 표면에 복수의 볼록부(11a)를 가진 집전체(11)를 제작한다. 이러한 집전체(11)는, 예를 들면 금속박(Cu박)의 표면에, 절삭법을 이용하여 소정의 패턴의 홈(11b)을 형성하는 것에 의해서 제작해도 좋고, 도금법 또는 전사법에 의해, 금속박의 표면에 복수의 볼록부(11a)를 형성하는 것에 의해서 제작해도 좋다.

[0094] 다음에, 도 3(b)에 도시하는 바와 같이, 집전체(11)를 진공 챔버 내에 설치하고, 집전체(11)의 표면의 법선 방향 D를 따라서 규소를 입사시킨다. 이 때, 진공 챔버 내에 산소 가스를 도입하여, 산소를 공존시킨 상태로 규소를 입사하면, 집전체(11)의 표면에 규소 산화물을 퇴적시킬 수 있다(반응성 스퍼터 또는 반응성 증착).

[0095] 이렇게 해서, 도 3(c)에 도시하는 바와 같이, 집전체(11)의 표면 전체를 덮는 제1 활물질층(12)을 얻을 수 있다. 제1 활물질층(12)는 SiO_x(0<x<1)의 화학 조성을 가진다. 제1 활물질층(12)의 화학 조성에서의 x의 값이나 제1 활물질층(12)의 두께는, 성막시의 출력, 시간, 상기 진공 챔버 내에 도입하는 산소 가스량(즉 분위기의 산소 농도) 등을 조정함으로써 제어된다.

[0096] 계속해서, 제1 활물질층(12)이 형성된 집전체(11)를 진공 챔버에 설치하고, 도 3(d)에 도시하는 바와 같이, 집전체(11)의 법선 방향 D에 대해서 각도(입사각도) Θ를 이루는 방향 E로부터, 집전체(11)의 표면에 규소를 입사시킨다. 여기서도, 진공 챔버 내에 산소 가스를 도입하여, 산소를 공존시킨 상태로 규소를 입사시키면, 규소를 산소와 반응시키면서 집전체(11)의 표면에 증착시킬 수 있다(반응성 증착).

[0097] 이 때, Si원자는, 특정의 방향 E로부터 집전체(11)의 표면에 입사하기 때문에, 집전체(11)의 표면에서의 볼록부(11a) 위에 증착하기 쉽고, 따라서, 규소산화물은 볼록부(11a) 위에서 기둥형상으로 성장한다. 그 때문에, 집전체(11)의 표면에는, 볼록부(11a)나 기둥형상으로 성장해 나가는 규소산화물의 그림자가 되어, Si원자가 입사하지 않고 규소산화물이 증착하지 않는 영역이 형성된다(음영 효과 또는 섀도잉 효과). 도시하는 예에서는, 이러한 섀도잉 효과에 의해, 인접하는 볼록부 (11a) 사이의 홈(11b) 위에는 Si원자는 부착하지 않고, 규소산화물은 성장하지 않는다.

[0098] 따라서, 도 3(e)에 도시하는 바와 같이, 집전체(11)의 볼록부(11a) 위에, 제1 활물질층(12)을 사이에 두고, 선택적으로 활물질입자(14)를 성장시킬 수 있어, 복수의 활물질입자(14)로 구성되는 제2 활물질층(15)을 얻는다. 활물질입자(14)의 성장 방향 α은, 규소 원자의 입사각도 Θ에 의해서 정해진다. 구체적으로는, 성장 방향 α과 입사각도 Θ는 $2\tan\alpha=\tan\Theta$의 관계를 만족한다. 얻어진 활물질입자(14)는, SiO_x(0<x<1)의 화학 조성을 가진다. 활물질입자(14)의 화학 조성에서의 x의 값이나 제2 활물질층(15)의 두께는, 증착시의 출력, 시간, 상기 진공 챔버 내에 도입하는 산소 가스량(즉 분위기의 산소 농도) 등을 조정함으로써 제어된다.

[0099] 상기 방법에서, 섀도잉 효과를 이용하여, 볼록부(11a) 위에 선택적으로 활물질입자를 성장시키기 위해서는, 집전체(11)의 법선 방향 D에 대한 Si원자의 입사각도 Θ와 집전체(11)의 표면에 형성된 볼록부(11a)의 높이 H 및 인접하는 볼록부 (11a)의 거리 L의 관계는, $L<H\cdot\tan\Theta$을 만족하는 것이 바람직하다. 상기 관계를 만족하는 각

도 Θ로 Si원자를 입사시키면, 홈(11b)의 저면 전체가 볼록부(11a)의 그림자가 되기 때문에, 홈(11b) 위에는 Si 원자가 입사하지 않는다. 따라서, 볼록부 (11a) 위에만, 제1 활물질층(12)을 사이에 두고, 규소산화물을 증착시킬 수 있다.

[0100] 한편, $L \geq H \cdot \tan\Theta$이 되는 경우에는, 홈(11b)의 일부는 볼록부(11a)의 그림자가 되지 않기 때문에, 홈(11b) 위에도 규소산화물이 증착될 가능성이 있다. 그러나, 볼록부(11a) 위에는, 홈(11b) 위보다도 규소산화물이 증착하기 쉽기 때문에, 규소산화물은 빠르게 성장한다. 상술한 바와 같이, 규소산화물의 성장 방향 α은 입사각도 Θ와 $2\tan\alpha=\tan\Theta$의 관계를 만족하기 때문에, 규소산화물이 성장함에 따라, Si원자의 입사 방향 E에 대해서 그림자가 되는 영역이 증가해 나간다. 홈(11b)의 전체가 그림자가 되면, 홈(11b)에 증착된 규소산화물은, 섀도잉 효과에 의해서 그 이상 성장하지 않게 된다. 따라서, 볼록부(11a)의 높이 H 및 간격 L과 규소의 입사각도 Θ의 관계가 $L \geq H \cdot \tan\Theta$가 되는 경우에도, 각 볼록부(11a)에 형성된 활물질입자(14)의 사이에, 공극을 확보하는 것이 가능하다.

[0101] 상기 방법의 제1 활물질층을 형성하는 공정에서는, 도 3(b)를 참조하면서 설명한 바와 같이, 집전체(11)의 법선 방향 D를 따라서 규소를 집전체(11)의 표면에 공급하고 있지만, 규소를 공급하는 방향(입사 방향)은 법선 방향 D와 대략 동일하지 않아도 좋다. 바람직하게는, 규소의 입사 방향과 집전체(11)의 법선 방향 D가 이루는 각도(입사각도)가 충분히 작고, 예를 들면 ±20° 이내이다. 규소 원자의 입사 각도가 ±20° 이내이면, 상술한 바와 같은 섀도잉 효과가 거의 생기지 않기 때문에, 집전체(11)의 표면 전체, 즉 볼록부(11a)의 상면뿐만 아니라, 볼록부(11a)의 측면 및 홈(11b) 위에도, 보다 균일하게 제1 활물질층(12)을 형성할 수 있다.

[0102] 제1 활물질층(12)의 형성에는, 스퍼터법 또는 증착법이 바람직하게 적용될 수 있다. 스퍼터법 또는 증착법으로 형성된 제1 활물질층(12)은, 활물질입자(14)와 집전체(11)의 밀착 강도를 보다 효과적으로 향상할 수 있다. 또한, 이들 중 어느 방법을 이용한 경우에도, 제1 활물질층(12)의 산소 비율 및 두께가 동일하면 대략 동등한 효과를 얻을 수 있다. 한편, 양산성의 관점으로부터, 특히 두께가 두꺼운(예를 들면 0.5㎛ 이상) 제1 활물질층(12)을 형성하는 경우에는 증착법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0103] 제2 활물질층을 형성하는 공정에서는, 도 3(d)를 참조하면서 설명한 바와 같이, 집전체(11)의 법선 방향 D에 대해서 60° 의 각도를 이루는 방향 E로부터 집전체(11)의 표면에 규소를 입사시키고 있지만, 규소의 입사각도 Θ는 이에 한정되지 않는다. 입사각도 Θ의 바람직한 범위는, 집전체(11)의 표면에 형성된 요철 패턴에 따라서 다르지만, 예를 들면 20° 이상 90° 이하이며, 이에 따라, 원하는 성장 방향을 가지는 활물질입자를 형성할 수 있다.

[0104] 제1 활물질층(12)의 형성 및 제2 활물질층(15)의 형성은, 동일한 진공 챔버 내에서 행하여도 좋다. 혹은, 진공 챔버 내에서, 제1 활물질층(12)을 형성한 후, 그 진공 챔버로부터 꺼내고, 계속해서, 재차 동일한 또는 다른 진공 챔버에 설치하여 제2 활물질층(15)의 형성을 행하여도 좋다.

[0105] 또한, 제1 활물질층(12)이나 제2 활물질층(15)의 형성은, 집전체(11)를 진공 챔버 내에 고정한 상태로 행하여도 좋고, 롤러를 이용하여 진공 챔버 내에서 집전체(11)를 주행시켜, 롤러(기판 냉각 롤) 위에서 제1 활물질층(12)이나 제2 활물질층(15)을 형성할 수도 있다. 롤러 대신에 무종단 벨트를 이용하여, 무종단 벨트가 직선 형상이 되는 부분 위를 주행하고 있는 집전체(11)에 대해서 제1 활물질층(12)이나 제2 활물질층(15)을 형성해도 좋다. 한편, 집전체(11)를 진공 챔버 내에 고정하는 경우이든 주행시키는 경우이든, 제1 활물질층의 형성 공정에서는, 집전체(11)의 표면과 증발원(예를 들면 규소)으로부터의 규소 원자의 입사 방향이 대략 수직이 되도록, 집전체(11) 및 증발원을 배치할 필요가 있고, 제2 활물질층의 형성 공정에서는, 집전체(11)의 표면과 증발원으로부터의 규소 원자의 입사 방향 E가 소정의 각도 Θ를 이루도록, 집전체(11) 및 증발원을 배치할 필요가 있다.

[0106] 다음에, 도면을 참조하면서, 본 실시형태의 음극(10)을 적용하여 얻어진 리튬 이온 이차전지의 구성의 일례를 설명한다.

[0107] 도 4는, 본 실시형태의 음극을 이용한 코인형의 리튬 이온 이차전지를 예시하는 모식적인 단면도이다. 리튬 이온 이차전지(50)는, 음극(40)과, 양극(39)과, 음극(10) 및 양극(39) 사이에 설치된 미세 다공성 필름 등으로 이루어진 세퍼레이터(34)를 구비하고 있다. 양극(39)은, 양극 집전체(32)와, 양극 활물질을 포함한 양극 합제층(33)을 가지고 있다. 음극(40)은, 음극 집전체(37)와, SiO_x를 포함한 음극 활물질층(36)을 가지고 있다. 음극(40) 및 양극(39)은, 세퍼레이터(34)를 사이에 두고, 음극 활물질층(36)과 양극 합제층(33)이 대향하도록 배치되어 있다. 세퍼레이터(34)는 양극(39) 위에 배치되고, 필요에 따라서 전해질 용액을 포함하고 있다. 음극(40), 양극(39) 및 세퍼레이터(34)는, 리튬 이온 전도성을 가진 전해질과 함께, 개스킷(38)을 가진 밀봉판(35)에 의해

서, 케이스(31)의 내부에 수납되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 케이스(31)의 내부에는, 케이스(31)에서의 공간(케이스 내 높이의 부족분)을 메우기 위한 스테인리스제 스페이서가 배치되어 있다. 케이스(31)는, 밀봉판(35)의 둘레가장자리부를 개스킷(38)을 사이에 두고 코킹하는 것에 의해 밀봉되어 있다.

[0108] 음극(40)은, 도 1을 참조하면서 상술한 바와 같은 구성을 가지고 있다. 즉, 음극 집전체(37)에서의 양극 합제층(33)과 대향하는 측의 표면은, 도 1을 참조하면서 상술한 바와 같은 요철 패턴을 가지고 있다. 또한, 음극 활물질층(36)은, 음극 집전체(37)의 표면을 덮는 제1 활물질층과, 제1 활물질층 위에 형성되고, 복수의 활물질입자를 포함한 제2 활물질층을 가지고 있다.

[0109] 본 실시형태에서는, 리튬 이차전지(50)에서의 음극(40) 이외의 구성요소는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 양극 합제층(33)에는, 코발트산리튬($LiCoO_2$), 니켈산리튬($LiNiO_2$), 망간산리튬($LiMn_2O_4$) 등의 리튬 함유 천이금속 산화물을 이용할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 또한, 양극 합제층(33)은, 양극 활물질만으로 구성해도 좋고, 양극 활물질과 결착제와 도전제를 포함한 합제로 구성해도 좋다. 또한, 양극 합제층(33)은, 음극 활물질층(36)에서의 제2 활물질층과 같이, 복수의 활물질입자로 구성되어 있어도 좋다. 한편, 양극 집전체(32)에는, Al, Al합금, Ti 등의 금속을 이용하는 것이 바람직하다.

[0110] 리튬 이온 전도성의 전해질에는, 여러가지 리튬 이온 전도성의 고체 전해질이나 비수 전해액이 이용된다. 비수 전해액에는, 비수용매에 리튬염을 용해한 것이 바람직하게 이용된다. 비수 전해액의 조성은 특별히 한정되지 않는다. 세퍼레이터나 외장 케이스도 특별히 한정되지 않고, 여러가지 형태의 리튬 이차전지에 이용되고 있는 재료를, 특별히 한정 없이, 이용할 수 있다.

[0111] 한편, 본 실시형태의 음극은, 도 4에 도시한 바와 같은 코인형의 리튬 이온 이차전지(50)에 한정되지 않고, 원통형, 편평형, 각형 등의 여러가지 형상의 리튬 이차전지에 적용이 가능하다. 또한, 리튬 이차전지의 밀봉고정형태나 전지를 구성하는 각 요소의 재료도 특별히 한정되지 않는다. 또한 리튬 이차전지 이외의 비수 전해질 이차전지에도 적용할 수 있다.

[0112] (실시예 및 비교예)

[0113] 아래에, 본 발명에 의한 실시예 및 비교예를 설명한다. 여기서는, 실시예로서 제1 활물질층의 두께, 산소 비율 및 형성 방법 등이 다른 10개의 음극 No.1~No.10을 제작하고, 비교예로서 제1 활물질층을 갖지 않는 음극(음극 A)을 제작했으므로, 그 방법 및 구조를 설명한다. 또한, 실시예 및 비교예의 음극 및 이들 음극을 이용한 전지의 특성을 평가하여, 비교하였으므로, 평가 방법 및 평가 결과를 설명한다.

[0114] (i) 실시예의 음극의 제작

[0115] <집전체의 제작>

[0116] 본 실시예에서의 집전체를 다음과 같은 방법으로 제작했다. 먼저, 두께가 18㎛의 압연구리박 위에 네가티브형 포토레지스트(두께:예를 들면 10㎛)를 도포한다. 이어서, 마름모형 패턴의 네가티브형 마스크를 이용하여, 구리박상의 레지스트 필름을 노광, 현상하고, 레지스트 필름에 집전체의 표면을 노출시키는 복수의 개구부를 형성했다. 계속해서, 개구부에 의해서 노출시킨 집전체의 표면에 전해법에 의해 구리입자를 석출시키고, 상면이 마름모형 사각기둥 구조를 가지는 볼록부를 형성했다. 이 후, 레지스트 필름을 제거했다. 이렇게 해서, 표면에 복수의 사각기둥형상의 볼록부가 규칙적으로 배열된 집전체를 얻었다.

[0117] 도 5(a) 및 (b)는, 상기 방법으로 얻어진 집전체의 구조를 설명하기 위한 도면으로서, (a)는, 집전체의 표면에 수직이고, 나중의 프로세스로 활물질입자를 성장시키고자 하는 방향을 포함한 단면도이고, (b)는, 집전체의 표면을 법선 방향으로부터 본 평면도이다.

[0118] 본 실시예에서의 집전체(11)의 표면에는, 도 5(b)에 도시하는 바와 같이, 복수의 볼록부(11a)가 규칙적으로 배열되어 있으며, 각 볼록부(11a)의 상면은, 집전체(11)의 법선 방향으로부터 보아 마름모형이며, 마름모형의 대각선 길이는 12㎛×28㎛였다. 인접하는 볼록부(11a)의 중심간의 최단 거리 P1은 22㎛, 마름모형의 각변에 평행한 방향에서의 배열 피치 P2는 31㎛이었다. 또한, 도 5(a)에 도시한 단면에서의 인접하는 볼록부(11a)의 사이의 거리 L은, 10㎛였다. 각 볼록부(11a)의 높이 H는 10㎛이고, 볼록부(11a)의 상면의 Ra는 0.6㎛이며, 10점 평균 높이 Rz는 0.9㎛이었다. 한편, 여기서 말하는 10점 평균 높이 Rz는 일본공업규격(JISB 0601-1994)에 정해진 10점 평균 거칠기 Rz를 가리킨다.

[0119] <제1 활물질층의 형성>

[0120] 상기 방법에 의해 10개의 집전체를 제작한 후, 이들 집전체에 제1 활물질층을 형성하여, 샘플 No.1~No.10을 얻었다.

[0121] 샘플 No.1~No.8의 제1 활물질층의 제작은, 타겟으로서 규소, 반응성 가스로서 산소 가스를 이용하여, 반응성 스퍼터법으로, 집전체의 표면 전체를 덮는 산화 규소막을 형성하는 것에 의해 행하였다. 형성 조건을 이하에 나타낸다. 다만, 샘플에 의해서, 산소 가스의 도입량이나 성막 시간을 변화시켜, 제1 활물질층의 산소 비율 및 두께의 각각 다른 제1 활물질층을 형성했다.

[0122] ·RF스퍼터 조건

[0123] 집전체의 사이즈:10cm×10cm

[0124] 집전체-타겟간 거리:7cm

[0125] 도입 가스: Ar(25sccm), 산소(0sccm~5sccm)

[0126] 출력:1.3kW

[0127] 성막 레이트:1nm/초

[0128] 한편, 샘플 No.9 및 No.10의 제1 활물질층으로서 타겟으로서 규소, 반응성 가스로서 산소 가스를 이용하여, 반응성 증착법으로 집전체의 표면 전체를 덮는 산화규소막을 형성했다. 여기서는, 도 7(a) 및 (b)에 도시한 증착 장치(60)를 이용하여 집전체에 대한 규소의 입사각도 θ가 약 0° 가 되도록, 증착 장치(60)의 고정대 (63)를 수평면(69)과 평행이 되도록 고정한 상태에서 반응성 증착을 행하였다. 또한, 샘플 No.9 및 No.10에서는, 성막 시간을 변화시켜, 두께가 다른 제1 활물질층을 형성했다. 한편, 증착 장치(60)는, 나중의 제2 활물질층의 형성 공정에서도 이용되므로, 그 구성에 대해서는, 다음에 상세하게 설명한다.

[0129] ·진공 증착 조건

[0130] 집전체의 사이즈:10cm×10cm

[0131] 집전체-타겟간 거리:15cm

[0132] 도입 가스:산소(70sccm)

[0133] EB출력:4kW

[0134] 성막 레이트:8nm/초

[0135] 각 샘플에서의 제1 활물질층의 두께 및 산소 비율 x를 표 1에 나타낸다.

[0136] 제1 활물질층의 산소 비율 x는, 각 샘플의 Si량을 ICP 발광 분석, 산소량을 연소 분석법으로 측정하여, 얻어진 Si량 및 산소량에 기초하여 산출했다.

[0137] [표 1]

[0138]

샘플	두께[㎛]	산소비율 x
No.1	0.02	0.1
No.2	0.05	0.1
No.3	0.50	0.1
No.4	0.02	0.3
No.5	0.05	0.3
No.6	0.50	0.3
No.7	0.50	0.5
No.8	0.50	0.7
No.9	0.50	0.7
No.10	1.00	0.7

[0139] 도 6은, 상기 샘플 중의 샘플 No.3을 전자현미경으로 관찰한 결과를 도시한 도면으로서, (a)는, 집전체의 표면에 수직인 단면도, (b)는 집전체의 표면에 형성된 볼록부의 확대 단면도이다. 이들 도면으로부터, 집전체(11)의 표면에는 볼록부 (11a)가 배열되어 있으며, 볼록부(11a)의 상면 및 측면을 포함한 집전체(11)의 표면 전체를 덮도록, 두께가 0.5㎛ 정도의 제1 활물질층(12)이 형성되고 있는 것을 알 수 있었다.

[0140] 한편, 도 6(a)에 도시한 샘플 No.3에서는, 집전체(11)의 양면에 복수의 볼록부(11a)가 형성되어 있지만, 이것은, 예를 들면 원통형의 리튬 이차전지와 같이, 양극 및 음극을, 양자의 사이에 세퍼레이터를 끼워지지하면서 적층시키는 구조의 전지에 적용하기 위해서이며, 예를 들면 코인형의 리튬 이차전지에 적용하는 경우에는, 집전체(11)의 적어도 한쪽의 표면이 볼록부(11a)를 가지며, 제1 활물질층 (12)으로 덮여 있으면 좋다.

[0141] <제2 활물질층의 형성〉

[0142] 이어서, 상기의 샘플 No.1~No.10의 각각에 제2 활물질층을 형성하는 것에 의해, 실시예의 음극 No.1~No.10을 제작했다.

[0143] 음극 No.1~No.10의 제2 활물질층의 형성은, 전자빔을 가열 수단(도시하지 않음)으로서 구비하는 증착 장치((주) 아루박 제품)를 이용하여 경사 증착법에 의해서 행하였다.

[0144] 먼저, 본 실시예에서 이용한 증착 장치의 구성을 설명한다. 도 7(a) 및 (b)는, 본 실시예에서 이용한 증착 장치를 설명하기 위한 도면으로, 서로 90° 다른 방향에서 본 모식적인 단면도이다.

[0145] 도 7에 도시한 증착 장치(60)는, 챔버(62)와, 챔버(62)를 배기하기 위한 배기 펌프(도시하지 않음)를 구비하고 있다. 챔버(62)의 내부에는, 제1 활물질층이 형성된 집전체(상기의 각 샘플)(67)를 고정하기 위한 고정대(63)와, 챔버(62)에 산소 가스를 도입하기 위한 배관(65)과, 배관(65)에 접속되어 산소 가스를 출사하기 위한 노즐(64)과, 샘플(67)의 표면에 규소를 공급하기 위한 증발원(66)이 설치되어 있다. 또한, 도시하지 않지만, 증발원(66)의 재료를 증발시키기 위한 전자빔 가열 수단을 구비하고 있다. 배관(65)은, 매스 플로우 컨트롤러(mass flow controller)를 경유하여, 산소봄베와 접속되어 있다. 노즐(64)은, 노즐(64)로부터 출사하는 산소 가스가 집전체(67)의 표면에 공급되도록 위치되어 있다. 증발원(66)은, 고정대 (63)의 연직 하방에 배치되어 있다. 본 실시예에서는, 증발원(66)으로서, 순도 99.9999%의 규소((주)고순도 화학 연구소 제품)를 이용했다.

[0146] 다음에, 음극 No.1~No.9의 제2 활물질층의 형성 방법을 설명한다. 여기서는, 상기 증착 장치(60)를 이용하여, 샘플 No.1~No.9의 제1 활물질층상에, 각각, 집전체의 법선에 대해서 60° 경사진 방향으로부터 증착을 행하여, 제2 활물질층을 형성했다.

[0147] 먼저, 각 샘플을, 제1 활물질층이 형성된 측이 상면이 되도록 고정대(63)에 설치하고, 고정대(63)를 회전시켜, 도 7(b)에 도시하는 바와 같이, 수평면(69)에 대한 고정대(63)의 각도 Θ'가 60° (Θ'=60°)이 되는 위치에서 고정했다. 한편, 도 7(b)는, 집전체 표면에 수직이고, 또한, 증착 방향을 포함한 단면도이며, '수평면'이란, 증발원(66)의 재료(규소)가 기화되어 고정대(63)를 향하는 방향에 대해서 수직인 면(69)을 말한다. 따라서, 고정대(63)의 경사 각도 Θ'는, 고정대(63)에 설치된 샘플(67)에 대한 규소의 입사각도 Θ와 동일하고, 이것을 조정하는 것에 의해, 샘플(67)에서의 제1 활물질층의 표면에 성장시키는 활물질입자의 성장 방향을 제어할 수 있다.

[0148] 이 상태로, 산소 가스를 노즐(64)로부터 도입하면서, 샘플(67)에서의 제1 활물질층의 표면에 대해서 규소를 입사시켰다. 본 실시예에서는, 증발원(66)에 조사하는 전자빔의 가속 전압을 -9kV, 에미션을 400mA로 각각 설정했다. 증발원(66)으로부터의 규소 단체의 증기는, 챔버(62)에 도입된 산소(산소 가스의 유량:10sccm)과 함께, 고정대(63)에 설치된 샘플(67)의 표면에 공급되고, 그 결과, 샘플(67)의 표면에, 규소와 산소를 포함한 화합물(규소산화물)로 이루어진 활물질입자가 성장했다. 이렇게 해서, 제1 활물질층 위에, 복수의 활물질입자로 구성되는 제2 활물질층을 얻을 수 있었다. 증착 시간은, 제2 활물질층의 두께가 22㎛가 되도록 조정했다.

[0149] 한편, 음극 No.10의 제2 활물질층은, 상기 증착 장치(60)를 이용하여 샘플 No.10의 제1 활물질층상에, 증착 방향을 전환하면서 복수 단계의 증착 공정을 행하는 것에 의해서 형성했다.

[0150] 먼저, 샘플 No.10을, 제1 활물질층이 형성된 측이 상면이 되도록 고정대(63)에 설치하고, 고정대(63)를 회전시켜, 도 7(b)에 도시하는 바와 같이, 수평면(69)에 대한 고정대(63)의 각도 Θ'가 60° (Θ'=60°)이 되는 위치에서 고정했다. 이 상태로 증착을 행하고, 두께가 3㎛인 규소산화물을 성장시켰다(제1단째의 증착 공정). 한편, 상술한 바와 같이, 상기 각도 Θ'는, 고정대(63)에 설치된 샘플에 대한 규소의 입사각도 Θ와 동일하다. 이어서, 고정대(63)를 회전시켜, 상기 각도 Θ'가 -60° 이 되는 위치에 고정하고, 두께가 3㎛인 규소산화물을 더 성장시켰다(제2단째의 증착 공정). 이렇게 해서, 각도 Θ'를 60° 와 -60° 의 사이에서 전환하면서, 제7단까지 증착 공정을 반복하여, 두께가 21㎛인 제2 활물질층을 얻었다.

[0151] 상기 방법으로 얻어진 실시예의 음극 No.1~No.10의 Si량을 ICP 발광 분석 (ICP Atomic Emission Spectrometer), 산소량을 연소 분석법으로 각각 측정하여, Si량 및 산소량의 측정치로부터, 제2 활물질층에서의 산소 비율의 평균치 x를 산출했다. 그 결과, 표 2에 나타내는 바와 같이, 어느 쪽의 음극에서도 산소 비율 x는

0.3이며, 제2 활물질층은 $SiO_{0.3}$으로 표현되는 화학 조성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0152] 한편, 이들 음극은, 제2 활물질층(활물질입자) 외에 제1 활물질층도 포함하고 있으므로, 상기 측정으로 얻어진 Si량 및 산소량에는 제1 활물질층의 Si량이나 산소량도 포함되어 버린다. 그러나, 제1 활물질층의 두께는, 제2 활물질층의 두께보다 극히 작고, 제1 활물질층의 Si량이나 산소량이 제2 활물질층의 산소 비율에 미치는 영향은 매우 작기 때문에, 본 실시예에서는, 상기의 음극에 포함되는 활물질전체의 산소 비율을, 제2 활물질층의 산소 비율(x)로 했다.

[0153] 도 8은, 상기 음극 중 음극 No.3을 전자현미경으로 관찰한 결과를 도시한 도면으로, 집전체(11)의 표면에 수직이고, 또한, 활물질입자를 형성할 때의 규소의 입사 방향을 포함한 단면도이다. 도 8로부터 알 수 있듯이, 집전체(11)의 표면에 복수의 볼록부(11a)가 형성되어 있고, 이 표면 전체(볼록부(11a)의 측면도 포함한다)를 덮도록, 두께가 0.5㎛ 정도의 제1 활물질층(12)이 형성되어 있었다. 또한, 집전체(11) 표면의 각 볼록부(11a) 위에는, 제1 활물질층(12)을 개재하여, 활물질입자(14)가 성장하고 있는 것을 확인했다.

[0154] (ii) 비교예의 음극의 제작

[0155] 비교예로서 실시예와 동일한 방법으로 표면에 복수의 볼록부를 가진 집전체를 제작하여, 제1 활물질층을 형성하지 않고, 집전체 표면의 볼록부 위에 직접 활물질입자를 성장시키는 것에 의해 제2 활물질층을 형성했다. 비교예에서의 제2 활물질층은, 도 7에 도시한 증착 장치를 이용하고, 실시예의 제2 활물질층의 형성 방법과 동일한 방법 및 조건으로 형성했다. 이렇게 해서, 비교예의 음극 A를 얻었다.

[0156] 음극 A에서의 산소 비율을, 실시예와 동일한 방법으로 측정한 바, 실시예의 각 음극과 동일한 값(x=0.3)이 얻어졌다.

[0157] 도 9는, 음극 A를 전자현미경으로 관찰한 결과를 도시한 도면으로서, 집전체 (11)의 표면에 수직이며, 또한, 규소의 입사 방향을 포함한 단면도이다. 도 9로부터, 집전체(11)의 볼록부(11a) 위에 직접 활물질입자(14)가 형성되어 있는 것을 확인했다. 또한, 집전체(11)의 표면 중의 규소의 입사 방향에 대해서 그림자가 되는 영역, 즉 입사 방향에 대해서 반대측에 위치하는 볼록부(11a)의 측면이나 홈(11b) 위는 활물질로 피복되어 있지 않은 것을 확인했다.

[0158] (iii) 음극의 평가

[0159] <박리 강도의 측정>

[0160] 상기(i)(ii) 방법으로 제작한 실시예 및 비교예의 각 음극에 대해서, 태킹 시험기(주식회사 레스카 제품 TAC-Ⅱ)를 이용하여, 집전체(11)에 대한 활물질의 밀착 강도(박리 강도)를 측정했는데, 측정 방법 및 결과를 설명한다.

[0161] 먼저, 각 음극으로부터 2cm×3cm의 박리 강도 측정용 샘플을 잘랐다. 이어서, 태킹 시험기의 측정자(선단 직경 2mm)의 선단에 양면 테이프(닛토 전공 제품 No.515)를 부착하여, 박리 강도 측정용 샘플의 표면 중 측정자에 대향하는 위치에, 측정자를 양면 테이프로 붙였다. 측정에서는, 밀어넣는 속도를 30mm/min, 밀어넣는 시간을 10초, 하중을 400gf, 끌어올리는 속도를 600mm/min로 각각 설정했다. 측정의 결과, 얻어진 각 음극의 박리 강도를 표 2에 나타낸다.

[0162] [표 2]

[0163]

음극		제1 활물질층		제2 활물질층	박리 강도
		두께[㎛]	산소 비율	산소 비율	[kgf/㎠]
실시예	No.1	0.02	0.1	0.3	26.3
	No.2	0.05	0.1	0.3	26.8
	No.3	0.50	0.1	0.3	28.3
	No.4	0.02	0.3	0.3	26.8
	No.5	0.05	0.3	0.3	26.9
	No.6	0.50	0.3	0.3	28.7
	No.7	0.50	0.5	0.3	29.3
	No.8	0.50	0.7	0.3	28.4
	No.9	0.50	0.7	0.3	29.3
	No.10	1.00	0.7	0.3	29.4
비교예	A	-	-	0.3	20.2

[0164] 표 2에 나타내는 결과로부터, 제1 활물질층을 가진 실시예의 음극 No.1~No.10에서는, 제1 활물질층을 갖지 않은 음극 A보다 박리 강도가 높아지는 것을 알 수 있다. 따라서, 활물질입자와 집전체 사이에 제1 활물질층을 형성하는 구성에 의해, 활물질과 집전체 표면의 밀착성을 향상할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 또한, 음극 No.8 및 No.9에서의 활물질의 박리 강도는 대략 동일한 정도였다. 이 결과로부터, 제1 활물질층의 두께 및 산소 비율이 동일하면, 반응성 스퍼터법으로 제1 활물질층을 형성한 경우(음극 No.8)이든, 반응성 증착으로 형성한 경우 (음극 No.9)이든, 대략 동등한 박리 억제 효과를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0166] <전지의 충방전 시험>

[0167] 표 2에 나타내는 음극 No.1~No.10 및 비교예의 음극 A를 이용하여, 리튬 금속을 대극으로 하는 코인형 전지 No.1~No.10 및 전지 A를 제작하여, 충방전 시험을 행하였다. 한편, 이들 전지에서는, 실시예 및 비교예의 각 음극을 이용하여 제작한 코인형 전지용 전극이 양극이 되고, 금속 리튬이 음극이 되지만, 상기 코인형 전지용 전극을 음극으로 하는 전지를 제작하여 충방전 시험을 행하여도, 이하와 같은 결과를 얻을 수 있다.

[0168] 먼저, 상기의 각 음극(음극 No.1~No.10 및 음극 A)을 직경이 12.5㎜의 원형상으로 성형하여, 코인형 전지용 전극을 제작했다. 이어서, 직경 15㎜의 원형상으로 구멍을 뚫은 금속 리튬(두께:300㎛)을 밀봉판에 붙였다. 이후, 두께가 20㎛의 아사히화성 제품의 폴리에틸렌으로 이루어진 미세 다공성 세퍼레이터를 원형상의 금속 리튬 위에 배치하고, 그 위에 코인형 전지용 전극을 배치했다. 계속해서, 1.2M $LiPF_6$, 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트=3/5/2(체적비)가 되도록 조정한 전해액을 적하하였다. 두께를 조정하기 위해 두께가 100㎛인 스테인리스판을 배치하고, 그 위에 케이스를 놓은 후, 코킹기를 이용하여 밀봉했다. 이렇게 해서, 전지 No.1~No.10 및 전지 A를 얻을 수 있었다.

[0169] 얻어진 각 전지에 대해서, 충방전 장치를 이용하여, 이하의 조건으로 충방전 시험을 행하였다.

[0170] 충전:정전류 충전 0.1mA, 종지 전압 0V, 휴지 시간 30분

[0171] 방전:정전류 방전 0.1mA, 종지전장 1.5V

[0172] 상기 충방전 시험에서의 1사이클째의 불가역용량을 구한 바, 표 3 에 나타내는 결과를 얻을 수 있었다. 한편, 불가역용량은 이하의 식으로 주어진다.

[0173] 불가역용량(%) = 100 - {(방전 용량)/(충전 용량)} × 100

[0174] 또한 충방전 시험 후, 이들 전지를 분해하여 관찰하고, 활물질의 집전체로부터의 박리의 유무를 확인했으므로, 이 결과도 표 3에 나타낸다.

[0175] [표 3]

[0176]

전지		불가역용량[%]	활물질 박리
실시예	No.1	45	없음
	No.2	40	없음
	No.3	31	없음
	No.4	38	없음
	No.5	35	없음
	No.6	30	없음
	No.7	32	없음
	No.8	33	없음
	No.9	32	없음
	No.10	33	없음
비교예	A	74	있음

[0177] 표 3에 나타내는 바와 같이, 비교예의 전지 A에서는, 불가역용량이 74%로 매우 높아졌다. 이것은, 전지 충방전 후에 전지 A를 분해하여 관찰한 결과로부터 알 수 있듯이, 집전체 표면으로부터 활물질입자가 박리했기 때문이라고 생각된다. 한편, 실시예의 전지 No.1~No.10의 불가역용량은, 모두, 비교예의 전지 A의 불가역용량보다 대

폭 낮게 억제되고 있었다. 활물질입자와 집전체의 사이에 제1 활물질층을 형성하는 것에 의해 활물질의 박리가 억제되고, 그 결과, 불가역용량의 저하가 억제되었기 때문이라고 생각된다.

[0178] 또한, 본원 발명자들이 행한 연구에 의해, 상기 음극의 제2 활물질층과 동일한 화학 조성($SiO_{0.3}$)을 가지는 음극 활물질층에서는, 30~35% 정도의 불가역용량(참조치)이 생기는 것이 확인되고 있다. 한편, 이 참조치는, 음극 활물질층의 형상에 관계없이, 산소 도입량과 성막 시간에 의해서 결정되는 재료 고유의 값이다. 전지 No.3~No.10의 불가역용량은 상기 참조치와 동일한 정도이며, 이로부터, 전지 No.3~No.10에서는, 제2 활물질층을 구성하는 활물질을 유효하게 이용할 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 전지 No.1 및 No.2의 불가역용량은, 비교예인 전지 A보다 저감되고 있지만, 상기 참조치보다 커졌다. 이것은, 제1 활물질층에서의 산소 비율이 작고(x=0.1), 제1 활물질층이 팽창하기 쉬운 데다가, 제1 활물질층이 비교적 얇기 때문에, 전지 No.3~No.10과 비교해서, 제1 활물질층과 집전체 표면의 밀착성이 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

[0179] 이상의 평가 결과로부터, 집전체와 활물질입자 사이에 제1 활물질층을 형성하는 것에 의해, 제2 활물질층과 집전체의 밀착성을 개선할 수 있고, 그 결과, 활물질의 박리에 기인하는 불가역용량의 증가를 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용 가능성

[0180] 본 발명의 음극은, 다양한 형태의 리튬 이차전지에 적용할 수 있지만, 특히, 고용량과 양호한 사이클 특성이 요구되는 리튬 이차전지에 적용하면 유리하다. 본 발명의 음극을 적용할 수 있는 리튬 이차전지의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 편평형, 각형 등의 어느 형상이라도 좋다. 양극, 음극 및 세퍼레이터로 이루어진 극판군의 형태는, 권회형이라도 좋고 적층형이라도 좋다. 전지의 크기는, 소형 휴대 기기 등에 이용하는 소형이어도 좋고, 전기 자동차 등에 이용하는 대형이라도 좋다.

[0181] 본 발명의 리튬 이차전지는, 예를 들면 휴대 정보 단말, 휴대 전자기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 자동이륜차, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등의 전원에 이용할 수 있지만, 그들 장치의 용도는 특별히 한정되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0023] [도 1] 본 발명에 의한 실시형태의 리튬 이온 이차전지용 음극을 도시한 모식적인 단면도이다.

[0024] [도 2] 본 발명에 의한 다른 실시형태의 리튬 이온 이차전지용 음극을 예시하는 모식적인 단면도이다.

[0025] [도 3] (a)~(e)는, 본 발명에 의한 실시형태의 리튬 이온 이차전지용 음극의 제작 방법을 설명하기 위한 모식적인 공정 단면도이다.

[0026] [도 4] 본 발명에 의한 실시형태의 리튬 이온 이차전지를 도시한 모식적인 단면도이다.

[0027] [도 5] (a) 및 (b)는, 각각, 본 발명에 의한 실시예의 집전체의 구조를 설명하기 위한 단면도 및 평면도이다.

[0028] [도 6] (a)은, 본 발명에 의한 실시예의 제1 활물질층이 형성된 집전체에서의 집전체 표면에 수직인 단면 형상을 도시한 전자현미경 사진이고, (b)는, (a)의 확대 사진이다.

[0029] [도 7] (a) 및 (b)는, 실시예에서 이용하는 증착 장치의 구성을 설명하기 위한 도면으로, 서로 90° 다른 방향에서 본 모식도이다.

[0030] [도 8] 본 발명에 의한 실시예의 음극에서의 집전체 표면에 수직이고, 또한, 규소의 증착 방향을 포함한 단면 형상을 도시한 전자현미경 사진이다.

[0031] [도 9] 비교예의 음극에서의 집전체 표면에 수직이고, 또한, 규소의 증착 방향을 포함한 단면 형상을 도시한 전자현미경 사진이다.

[0032] [부호의 설명]

[0033] 10 : 음극

[0034] 11 : 집전체

[0035] 11a: 볼록부

[0036] H : 볼록부의 높이

[0037] W : 볼록부의 상면의 폭

[0038] L : 인접하는 볼록부 사이의 거리

[0039] 12 : 제1 활물질층

[0040] 14 : 활물질입자

[0041] 15 : 제2 활물질층

[0042] 50 : 코인형 전지

[0043] 31 : 케이스

[0044] 32 : 양극 집전체

[0045] 33 : 양극 합제층

[0046] 34 : 세퍼레이터

[0047] 35 : 밀봉판

[0048] 36 : 음극 활물질층

[0049] 37 : 음극 집전체

[0050] 38 : 개스킷

[0051] 39 : 양극

[0052] 40 : 음극

[0053] 60 : 증착 장치

[0054] 62 : 챔버

[0055] 63 : 고정대

[0056] 64 : 노즐

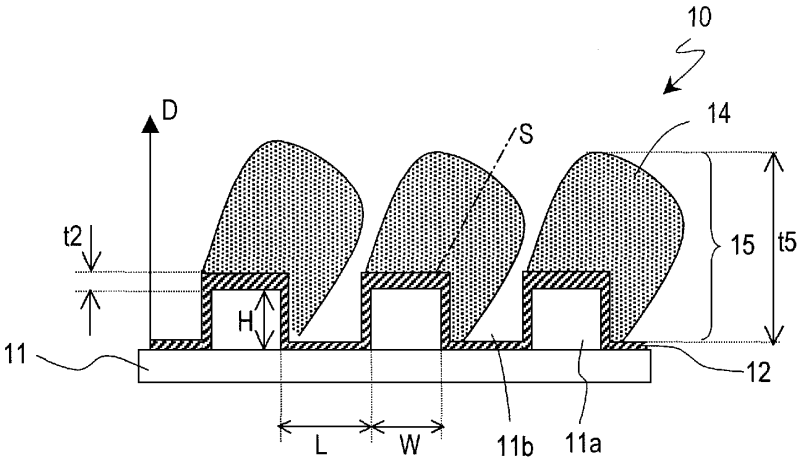
[0057] 65 : 배관

[0058] 66 : 증착원

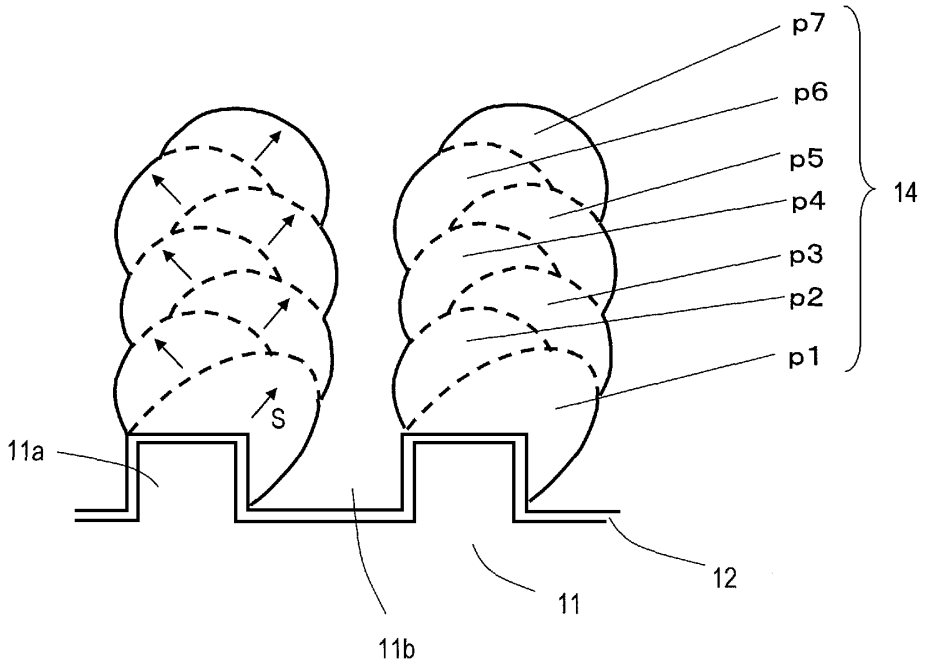
[0059] 67 : 제 1 활물질층이 형성된 집전체(샘플)

도면

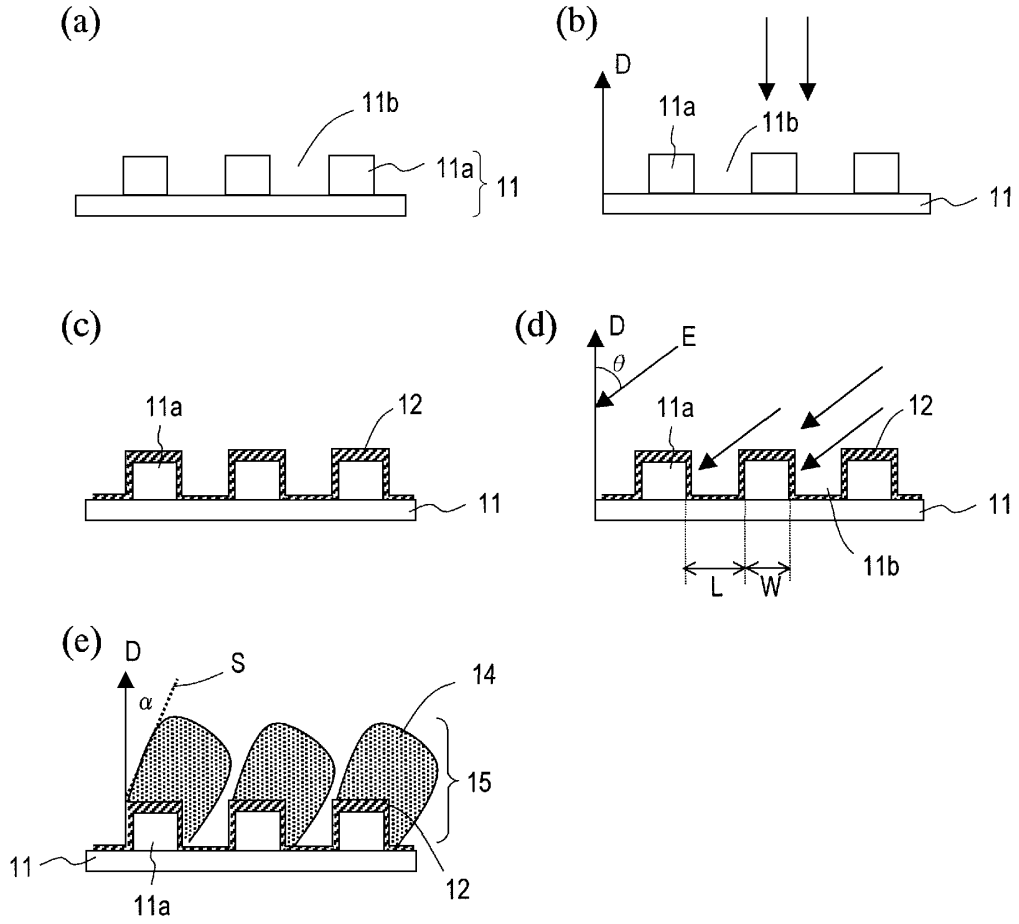
도면1



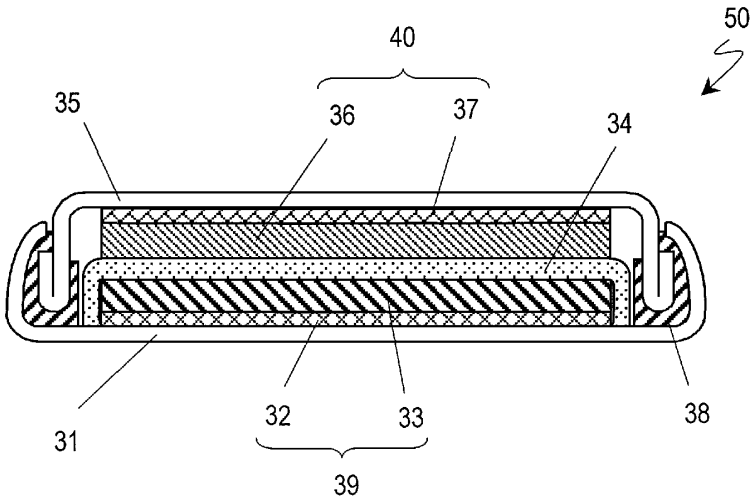
도면2



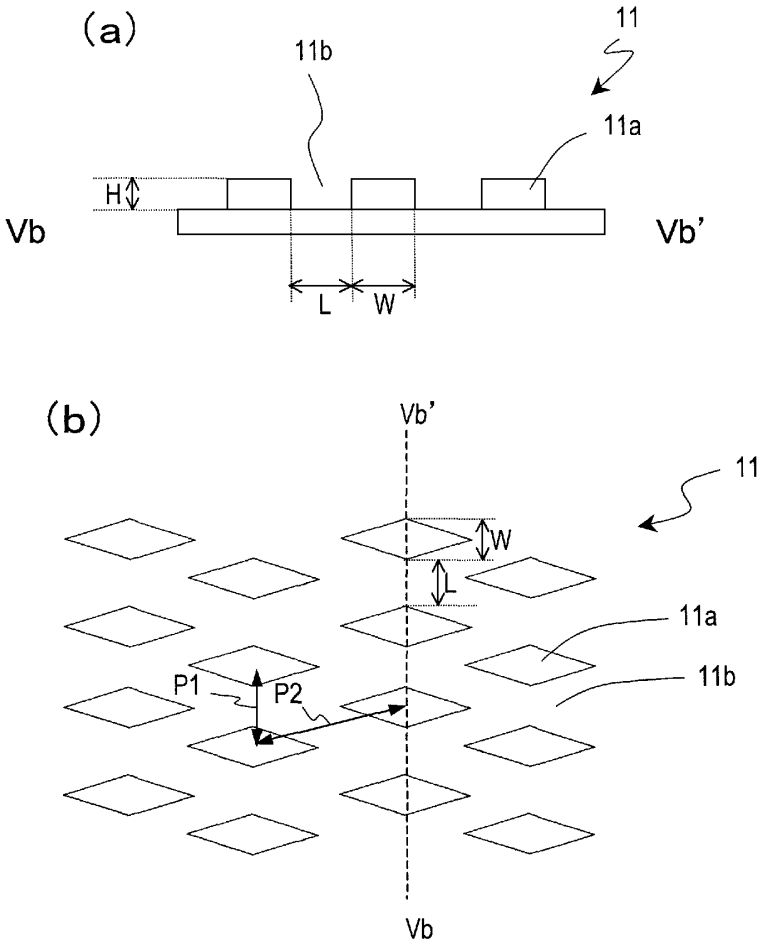
도면3


(a)
11b
11a
11
(b)
D
11a
11b
11
(c)
11a
12
11
(d)
D
E
θ
11a
12
11
11b
L
W
(e)
D
S
α
14
15
11
12
11a

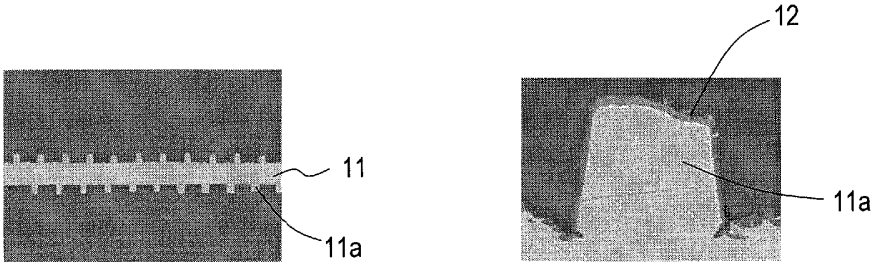
도면4


50
40
35
36
37
34
31
32
33
38
39

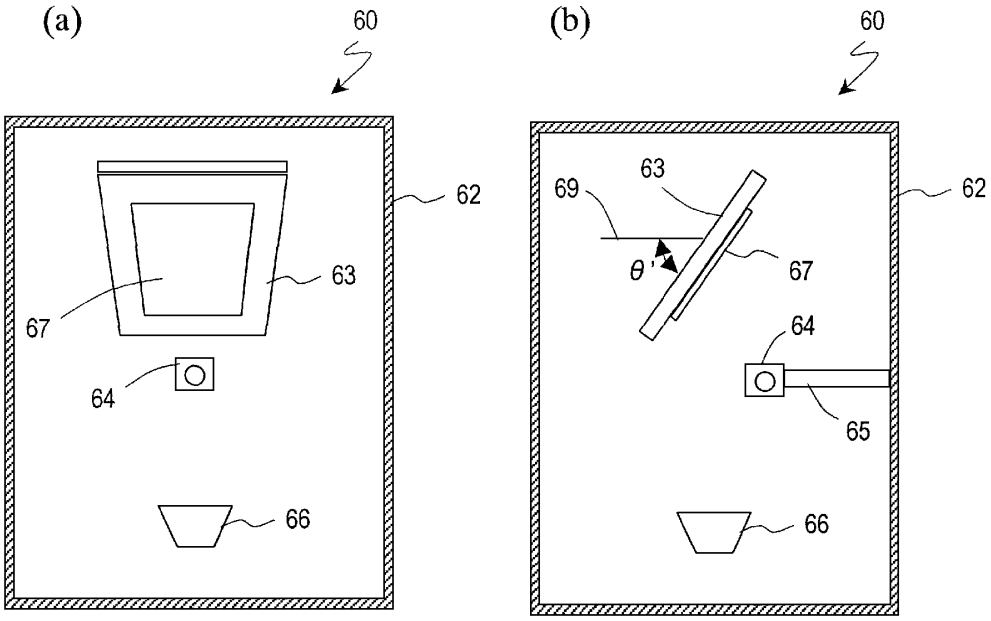
도면5



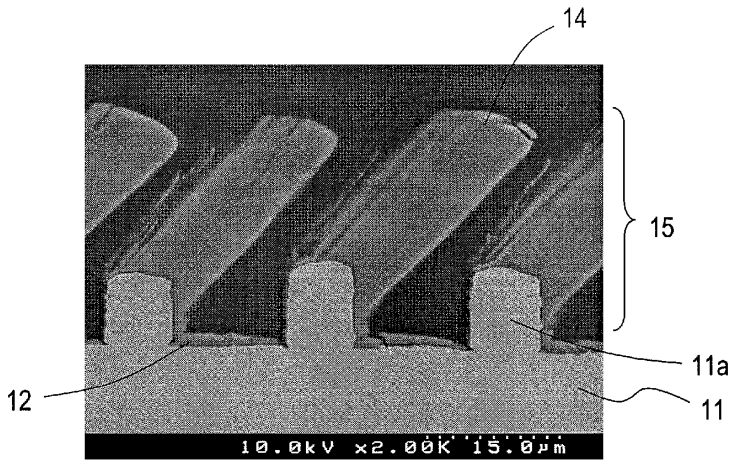
도면6



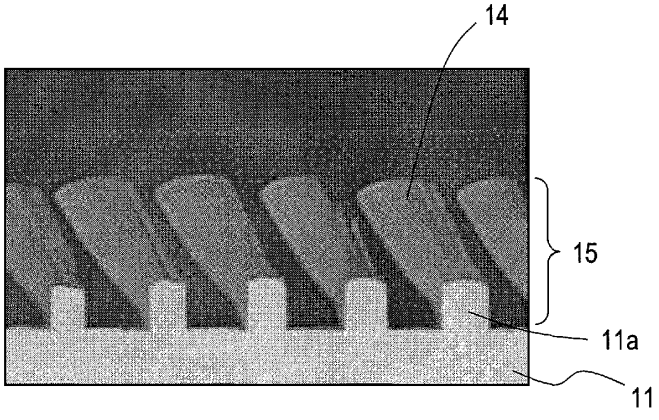
도면7


(a)
60
62
63
67
64
66
(b)
60
62
69
63
θ'
67
64
65
66

도면8


14
15
11a
12
11
10.0kV x2.00K 15.0μm

도면9


14
15
11a
11