(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0053180
(43) 공개일자 2012년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0114321
(22) 출원일자 2010년11월17일
심사청구일자 2010년11월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 서초그린빌라 401 (반포동)
이헌
서울특별시 서초구 동광로22길 23, 302호 (방배동, 그랑씨엘방배)
진대건
경기도 성남시 중원구 자혜로57번길 15-3, 와룡빌라 202호 (은행동)
(74) 대리인
특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 13 항

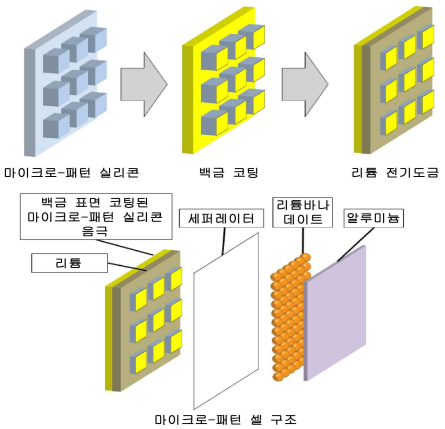
(54) 발명의 명칭 **리튬이 전착된 실리콘 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬이 전착된 실리콘 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 마이크로 사이즈로 패턴화된 실리콘 기판에 금속으로 전도성을 부여한 음극 집전체의 움푹 들어간 철부에만 음극 활물질로써 리튬을 전착시켜 전지의 충?방전시 덴드라이트 성장을 실리콘 기판의 철부의 내부에 최소화시켜 리튬 이차전지에 사용 가능한 음극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 음극을 리튬 이차전지의 음극 소재로 사용하여 구성된 이차전지는 리튬을 직접 음극 소재에 사용함에도 불구하고, 100회 충?방전 후에도 리튬 표면의 덴드라이트 성장이 마이크로 사이즈의 요철의 철부로만 억제되어 기존 탄소/LCO 이차전지에 비해 용량이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KRF-2008-313-D01288
부처명	한국학술진흥재단
연구사업명	기초연구지원기초과학(단독연구)
연구과제명	리튬 분말 복합화를 통한 고용량, 고효율, 고출력 리튬 이차 전지 및 음극 소재 연구
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2008.11.01 ~ 2010.10.31

특허청구의 범위

청구항 1

요철이 형성된 실리콘 음극 집전체 및 음극 활물질로써 상기 실리콘 음극 집전체의 철부에 전착된 리튬을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체는,

요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 금속이 도금된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 금속은 백금(Pt), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체는,

요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체에 불순물이 도핑된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 불순물은 보론(B) 또는 인(P)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 6

(a) 실리콘 기판에 요철을 형성하는 단계;

(b) 상기 요철이 형성된 실리콘 기판에 금속을 도금 또는 불순물을 도핑하는 단계; 및

(c) 리튬을 전착시키는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 (a) 단계는

실리콘 기판에 스핀코팅(spin coating)으로 포지티브 포토레지스트 층(positive photoresist layer)을 도포하

는 단계;

상기 포지티브 포토레지스트 층이 형성된 실리콘 기판에 포토 마스크(photo-mask)를 위치시킨 뒤 자외선(UV)에 노출시키는 단계;

RIE(reactive ion etching) 공정을 통해 실리콘 기판을 부분 식각하는 단계; 및

잔존하는 포지티브 포토레지스트 층을 제거하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 금속은 상기 실리콘 기판의 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 도금되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 금속은 백금(Pt), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 불순물은 상기 실리콘 기판의 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 도핑되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 불순물은 보론(B) 또는 인(P)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

리튬은 실리콘 기판의 철부에만 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 음극; 양극; 세퍼레이터 (seperator); 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이 전착된 실리콘 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 마이크로 사이즈로 패턴화된 실리콘 기판에 금속으로 전도성을 부여한 음극 집전체의 움푹 들어간 철부에만 음극 활물질로써 리튬을 전착시켜 전지의 충?방전시 덴드라이트(dendrite) 성장을 실리콘 기판의 철부의 내부로 억제시켜 리튬 이차전지에 사용 가능한 음극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 휴대 전화, 휴대용 컴퓨터 및 비디오 카메라 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동전원으로 사용되는 이차전지에 대해 수요가 증대되고 있어 이에 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 이차전지는, 예를 들면, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 및 리튬 이차전지 등이 있다. 이 중에서 재충전이 가능하고 소형 및 대용량화가 가능하며, 작동 전압이 높고 단위 중량 당 에너지 밀도가 높다는 장점 때문에 리튬 이차전지가 주목받고 있다. 리튬 이차전지의 양극 소재로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 및 $LiMn_2O_4$ 등과 같이 각종 전해질과의 사이에 리튬 이온을 가역적으로 흡장?방출하여 높은 가역 전위를 나타내는 재료가 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 음극 소재로는 단위 무게 당 에너지 밀도가 가장 높고, 표준수소전위로 -3.04V로 가장 낮아 전지 음극 소재로 가장 이상적인 리튬 금속을 사용하는 것이 제안되었다. 리튬 이차전지의 음극 소재에 직접 리튬 금속을 사용하면 그 이론 용량이 현재 상용 전지의 10배 이상인 3860 $mAhg^{-1}$에 이를 수도 있다. 그러나 이 경우, 충전시 음극 소재의 리튬 금속 표면에 덴드라이트(dendrite)가 성장되고, 방전시 덴드라이트가 유리될 수 있으며, 연속적 충?방전시에 세퍼레이터를 관통하여 대극인 양극에 이르러 내부 단락을 일으켜 전지 용량 및 충?방전시 효율이 감소될 우려가 있다. 또한 석출된 덴드라이트는 리튬 전극의 비표면적 증가에 따른 반응성을 급격히 증가시키고 전극 표면에서 전해액과 반응하여 전자 전도성이 결여된 고분자 막이 형성된다. 또한, 충전속도가 빠를수록, 상기 고분자막의 비균질성이 클수록 덴드라이트 성장은 심화된다. 때문에 전지 저항이 급속히 증가하거나 전자전도의 네트워크로부터 고립된 입자가 존재하게 되고 이는 방전을 저해하는 요소로서 작용하게 된다.

[0004] 이러한 문제점 때문에 음극 소재로 리튬 금속 대신 리튬 이온을 흡수?방출할 수 있는 흑연, 카본 등의 탄소재료를 사용하는 방법이 제안되었다. 리튬 금속을 직접 음극 소재에 사용하는 경우, 충?방전 횟수가 최대 수십회 정도로 총 에너지 저장면에서는 훨씬 열등하므로 1회 용량은 비록 적으나 충?방전 횟수를 크게 증가시킬 수 있는 흑연, 카본 등의 음극 소재는 금속 리튬이 석출되지 않기 때문에 덴드라이트에 의한 내부 단락이 발생되지 않고 이에 따른 부가적인 단점이 발생되지 않아 안전한 이차전지의 음극 소재로 사용이 가능하게 되었다. 그러나 흑연, 카본 등의 음극 소재의 경우 이론적인 리튬 흡장 능력이 372$mAhg^{-1}$로, 리튬 금속 이론 용량의 10%에 해당하는 매우 작은 용량이며, 수명열화가 심하다는 문제점이 있다.

[0005] 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 현재 활발히 연구되고 있는 물질이 금속계 또는 금속간 화합물계의 음극 소재이다. 그러나 이러한 금속 등을 포함한 금속 활물질의 경우 이론적 방전 용량은 매우 높지만 전기화학적인 가역성 및 이에 따른 충?방전 효율 및 전기화학적 싸이클링시 충?방전 용량의 저하 속도가 매우 빠른 단점을 나타내고 있어 리튬 금속을 직접 음극 소재로 사용이 요구되며, 이를 위해 충전시 리튬 표면에서 발생하는 덴드라이트 성장 억제 기술 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 상술한 종래기술 상의 문제점을 해결할 수 있는 리튬 이차전지용 음극을 개발하고자 예의 노력한 결과 리튬 이차전지용 음극에 직접 리튬을 사용하면서도 덴드라이트 성장을 억제시킨 음극을 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0007] 결국 본 발명의 목적은 실리콘 기판에 마이크로 사이즈의 요철을 형성한 뒤 금속 또는 불순물로 전도성을 부여한 음극 집전체의 움푹 들어간 철부에만 음극 활물질로써 리튬을 전착시켜 전지의 충?방전시 덴드라이트 성장을 실리콘 기판의 철부의 내부로 억제시켜 기존의 탄소 음극을 대체할 수 있는 리튬 이차전지에 사용 가능한 음극 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체 및 음극 활물질로써 상기 실리콘 음극 집전체의 철부에 전착된 리튬을 포함하는 리튬 이차전지용 음극이 제공된다.

[0009] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체는 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 금속이 도금될 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 백금(Pt), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체는 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체에 불순물이 도핑될 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 불순물은 보론(B) 또는 인(P)일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 실리콘 기판에 요철을 형성하는 단계;

[0014] (b) 상기 요철이 형성된 실리콘 기판에 금속을 도금 또는 불순물을 도핑하는 단계; 및 (c) 리튬을 전착시키는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법이 제공된다.

[0015] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계는 실리콘 기판에 스핀코팅(spin coating)으로 포지티브 포토레지스트 층(positive photoresist layer)을 도포하는 단계; 상기 포지티브 포토레지스트 층이 형성된 실리콘 기판에 포토 마스크(photo-mask)를 위치시킨 뒤 자외선(UV)에 노출시키는 단계; RIE(reactive ion etching) 공정을 통해 실리콘 기판을 부분 식각하는 단계; 및 잔존하는 포지티브 포토레지스트 층을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계에서, 상기 금속은 상기 실리콘 기판의 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 도금될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계에서, 상기 금속은 백금(Pt), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계에서, 상기 불순물은 상기 실리콘 기판의 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 도핑될 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계에서, 상기 불순물은 보론(B) 또는 인(P)일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계에서, 리튬은 실리콘 기판의 철부에만 형성될 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 음극; 양극; 세퍼레이터 (seperator); 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 리튬이 전착된 리튬 이차전지용 음극은 덴드라이트 성장을 음극 집전체인 마이크로 사이즈의 요철의 형성된 실리콘 기판의 철부로 억제시킴으로써 벌크 리튬에서 발생하는 덴드라이트 성장 문제를 해결하여 종래의 탄소 음극으로 구성된 리튬 이차전지(탄소/LCO 전지)에 비해 50% 이상 용량이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실리콘 기판에 마이크로 사이즈의 요철이 형성되는 과정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 음극 및 실시예 3에서 제조된 전지의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 3은 실시예 3에서 제조된 리튬 이차전지의 0.5 C-rate에서의 전압 프로파일 및 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 3에서 제조된 리튬 이차전지의 0.1 내지 1.0 C-rate에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 벌크 리튬 음극을 사용할 경우 관찰되는 리튬 덴드라이트 성장의 SEM 사진이다.

도 6의 (a)와 (b)는 실시예 1에서 제조된 음극의 SEM 사진이고, (c) 및 (d)는 2.0 내지 3.6V 및 0.5 C-rate에서의 실시예 1에서 제조된 음극의 100 사이클 후의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0025] 본 발명에서는 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체 및 음극 활물질로써 상기 실리콘 음극 집전체의 철부에 전착된 리튬을 포함하는 리튬 이차전지용 음극이 제공된다.

[0026] 상기 요철이 형성된 실리콘 음극 집전체는 요부의 벽면을 제외한 실리콘 기판 전체 표면에 금속이 도금 또는 불순물이 도핑될 수 있다. 상기 요철은 마이크로 사이즈 또는 나노 사이즈로 형성될 수 있다. 요철의 사이즈는 요철 제조시 사용되는 마스크에 따라 달라질 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 요철은 마이크로 사이즈의 범위에서는 수치의 제한 없이 형성이 가능하며, 나노 사이즈의 범위에서는 폭 200 nm 및 깊이 700 nm까지 형성할 수 있다.

[0027] 상기 금속은 백금(Pt), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 상기 불순물은 보론(B) 또는 인(P)일 수 있다. 실리콘 기판 위에 코팅된 금속 또는 불순물은 상온에서 부도체인 실리콘 기판에 전도성을 부여하고, 전착된 리튬과의 반응을 방지하는 역할을 한다.

[0028] 또한, 상기 음극 활물질로써 리튬은 실리콘 기판의 철부에만 형성될 수 있다. 여기서 음극 활물질이란, 산화되면서 도선으로 전자를 방출하는 소재를 말한다.

[0029] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 따르면 우선, 실리콘 기판에 요철을 형성한다. 도 1에는 본 발명에 따른 요철 형성 과정을 도시하였다. 상기 요철은 마이크로 사이즈 또는 나노 사이즈로 형성될 수 있다. 마이크로 사이즈의 요철을 형성하는 과정은 실리콘 기판에 스핀코팅(spin coating)으로 포지티브 포토레지스트 층(positive photoresist layer)을 도포한 뒤 그 위에 포토 마스크를 위치시켜 자외선에 노출시키면 자외선에 노출된 포토레지스트 층의 영역과 자외선에 노출되지 않은 포토레지스트 층의 영역의 현상액에 의한 용해 속도에 차이가 있어 포토 마스크가 위치 되지 않은 부분의 포토레지스트 층이 선택적으로 제거된다. 이후 RIE(reactive ion etching) 공정을 실리콘 기판을 부분 식각하고 잔존하는 포지티브 포토레지스트 층을 액상 레지스트 박리액으로 제거한다. 순수한 실리콘은 전지전도도가 금속보다 매우 낮아 상온에서는 부도체이다.

[0030] 따라서 본 발명에서는 상기와 같이 마이크로 사이즈의 요철이 형성된 실리콘 기판에 전도성 부가하고 이후 전착될 리튬과의 반응을 방지하기 위해 금속을 도금하거나 불순물을 도핑한다. 금속 도금을 수행할 경우 상기 금속은 백금(Pt), 구리(Cu) 및 니켈(Ni)로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 본 발명의 바람직한 일

실시예에 따르면 백금(Pt)일 수 있다. 반면, 불순물 도핑을 수행할 경우 상기 불순물은 보론(B) 또는 인(P)일 수 있다.

[0031] 금속의 도금 또는 불순물 도핑은 마이크로 사이즈의 요철이 형성된 실리콘 기판 전체에 수행되지만 상기 실리콘 기판의 요부의 벽면에는 금속이 도금 또는 불순물이 도핑되지 않는다. 이로 인해 움푹 들어간 실리콘 기판의 철부는 하부에 접속될 전기단자와 연결될 수 있으나, 볼록 튀어나온 실리콘 기판의 요부는 전기적으로 실리콘 하부 기판과 차단되게 된다.

[0032] 따라서 이후, 상기 요부의 벽면을 제외하고 금속이 코팅된 실리콘 기판에 음극 활물질로써 리튬을 전착시키게 되면 실리콘 기판의 철부에만 선택적으로 리튬이 전착된다(도 6의 (a) 및 (b))

[0033] 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 음극; 양극; 세퍼레이터 (seperator); 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 이미 음극 소재에 리튬을 직접 사용하고 있으므로 상기 양극으로 비리튬계 양극을 사용하여 전지를 구성할 수 있다. 비리튬계 양극으로는 TiS_2, V_2O_5, V_6O_{13}, NaV_3O_8, ZnV_2O_6, $Li_4Ti_5O_{12}$, 및 LiV_3O_8로 이루어진 그룹에서 선택된 1종일 수 있으며, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면 LiV_3O_8일 수 있다. 상기 비리튬계 양극 중 $Li_4Ti_5O_{12}$, 및 LiV_3O_8의 Li는 셀 반응에 참여하지 않는다.

[0034] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 방전시에는 실리콘 기판의 철부에만 전착된 리튬이 용해되고, 충전시에는 실리콘 기판의 철부에만 전착된 리튬의 성장이 일어난다. 이때, 실리콘 기판의 요부는 금속이 코팅되지 않아 전기적으로 차단되어 있어 충?방전에는 관여하지 않으나 전체 실리콘 기판의 대규모 리튬 성장을 억제하여 리튬 성장을 마이크로 사이즈의 요철이 형성된 실리콘 기판의 철부로 억제시키는 역할을 할 수 있다. 이로 인해 본 발명에 따라 제조된 리튬 이차전지는 덴드라이트의 성장을 억제하여 리튬을 직접 음극 소재로 사용한 고용량 및 고효율의 리튬 이차전지로 사용될 수 있다.

[0035] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0036] **실시예 1: 리튬이 전착된 실리콘 음극 제조**

[0037] 스핀 코팅(spin coating)법으로 실리콘 기판 표면에 포지티브 포토레지스트(PR)을 도포하였다. 포토 마스크를 PR이 도포된 실리콘 기판 표면에 근접하게 위치시킨 후 자외선에 노출하였다. 현상액에서 노출된 PR은 노출되지 않은 PR보다 빨리 용해되었다. 반응성 이온 식각(reactive ion etching)에 의해 PR이 도포된 실리콘 기판 표면에 마이크로 패턴을 형성하였다. 이 후, 잔존하는 PR을 액상 레지스트 박리액으로 제거하였다. 실리콘 기판에 형성된 마이크로 사이즈의 요철은 폭 60㎛, 깊이 100㎛, 및 볼록 튀어나온 요부 사이의 간격은 20㎛로 측정되었다. 상기와 같이 요철이 형성된 실리콘 기판을 1 cm^2으로 절단하고 스퍼터링(sputtering)에 의해 백금을 마이크로 패턴화된 실리콘 기판 표면에 코팅한 후 마이크로 패턴화된 실리콘을 리튬으로 전기도금 하였다. 백금은 실리콘 기판 전체에 코팅되었으나, 볼록 튀어나온 요부의 벽면은 코팅되지 않아 움푹 들어간 철부만이 음극 말단과 전기적으로 연결되고, 리튬은 움푹 들어간 철부에만 전착되었다. 리튬 전기도금은 20 시간 동안 0.45 mA cm^{-2}의 일정한 전류 밀도로 수행하였고, 전착된 리튬의 양은 9 mAh와 동등한 용량의 약 2.33 mg으로 측정되었다.

[0038] **실시예 2 : 양극 제조**

[0039] 양극은 80 wt% 리튬 트리바나데이트(LiV_3O_8)을 포함하는 슬러리, 전도성 물질로서 덴카 블랙(denka black) 및 바인더(binder)로서 5wt% 플르오르화 폴리비닐리덴(polyvinylidene fluoride: PVDF)로 제조되었으며; 모든 물질은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시켰으며 알루미늄 호일 조각에서 주조되었다. LVO는 10㎛ 의 평균 입자

직경을 가지는 분말이다. 그 다음 전극은 1시간 동안 120℃의 진공 하에서 건조하였다. LVO 분말의 양은 3.9 mg 및 LVO 양극의 이론적 용량은 약 1.1 mAh로 측정되었다.

[0040] **실시예 3: 리튬 이차전지 제조**

[0041] 리튬 이차전지 제조는 표준 코인 셀(standard coin cell; CR2032) 구성을 사용하였다. 전해질은 1M $LiPF_6$와 ethylene carbonate(EC): dimethyl carbonate(DMC): ethyl methyl carbonate(EMC) = 1:1:1의 부피비의 혼합용액을 함께 사용하였다. 코인 셀은 아르곤(Ar) 기체가 충진된 글러브 박스(glove box) 안에서 제조하였다. 마이크로 사이즈의 요철이 형성된 실리콘 음극/LVO 셀의 구조를 도 2에 도시하였다.

[0042] **시험예 1: 리튬이차전지의 충?방전 실험**

[0043] 상기 실시예 3에서 제조된 리튬 이차전지를 정전류로 상온(25℃)에서 충?방전 실험을 수행하였다. 전류 밀도는 0.1 내지 1.0 C-rate 이었으며, 차단전압(cut-off voltage)은 2.0 내지 3.6V 범위에서 실험을 수행하였다. 사이클러(Wonatech 300)에 의한 셀의 전기화학적 행동은 SEM(Hitachi, S-4700)로 측정하였다.

[0044] 실험결과, 리튬 이차전지는 이론적 용량에 근접한 218.0 $mAhg^{-1}$의 충전용량 및 0.1 C-rate에서 99.9%의 전기효율(coulombic efficiency)을 나타내었다. 리튬 이차전지의 1 사이클의 방전 용량은 0.5 C-rate에서 143 $mAhg^{-1}$이었으며, 100사이클 후 방전 용량은 106 $mAhg^{-1}$까지 점진적으로 감소하였으므로 초기 방전 용량이 74.1% 임을 알 수 있다. 상기 사이클 데이터는 마이크로 패턴화된 실리콘의 형상으로 인해 리튬의 덴드라이트 성장의 억제가 안정적임을 나타낸다(도 3).

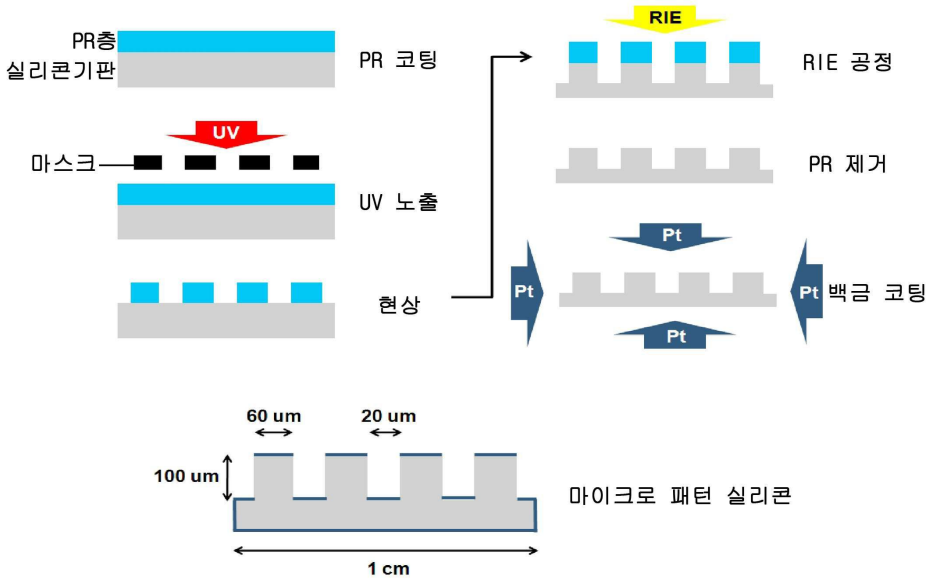
[0045] 도 4를 보면 전류율(current rate)이 증가할수록 방전 용량은 감소하는 것을 볼 수 있다. 0.1 C-rate와 1.0 C-rate를 비교해보면, 약 50%의 용량이 감소된 것을 확인할 수 있다. 이는 대극으로 사용하고 있는 LVO의 특성에 기인한 것으로 LVO에 첨가제를 첨가하여 전기전도를 증가시켜 극복할 수 있다. 여기서 주목할 점은 100회 이상 충?방전이 지속되는 것은 본 발명에 따라 제조된 음극이 리튬을 직접 사용하고 있음에도 불구하고 덴드라이트 성장이 억제되고 있다는 것이다. 실시예 3에서 제조된 셀의 100회 충?방전 후 충전된 음극의 SEM 사진인 도 6의 (c) 및 (d)와 충?방전 실험 전의 셀의 음극 사진(도 6의 (a) 및(b))을 비교해 봤을 때 볼록 튀어나온 요부는 변화가 없고 움푹 들어간 철부에만 리튬이 성장한 것을 확인할 수 있으며, 100회 충?방전 후 충전된 음극에는 작은 나무조각과 같은 모양으로 리튬이 성장하였으나 움푹 들어간 철부의 내부에만 덴드라이트의 성장이 있음을 확인할 수 있다.

[0046] 따라서, 본 발명에 따른 리튬이 전착된 리튬 이차전지용 음극은 덴드라이트 성장을 음극 집전체인 마이크로 사이즈의 요철의 형성된 실리콘 기판의 철부로 억제시킴으로써 벌크 리튬에서 발생하는 덴드라이트 성장 문제를 해결하여 종래의 탄소 음극으로 구성된 리튬 이차전지(탄소/LCO 전지)에 비해 50% 이상 용량이 향상된 리튬 이차전지를 구성할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 기존의 반도체 공정 중에 포함시켜 공정을 간소화할 수 있다.

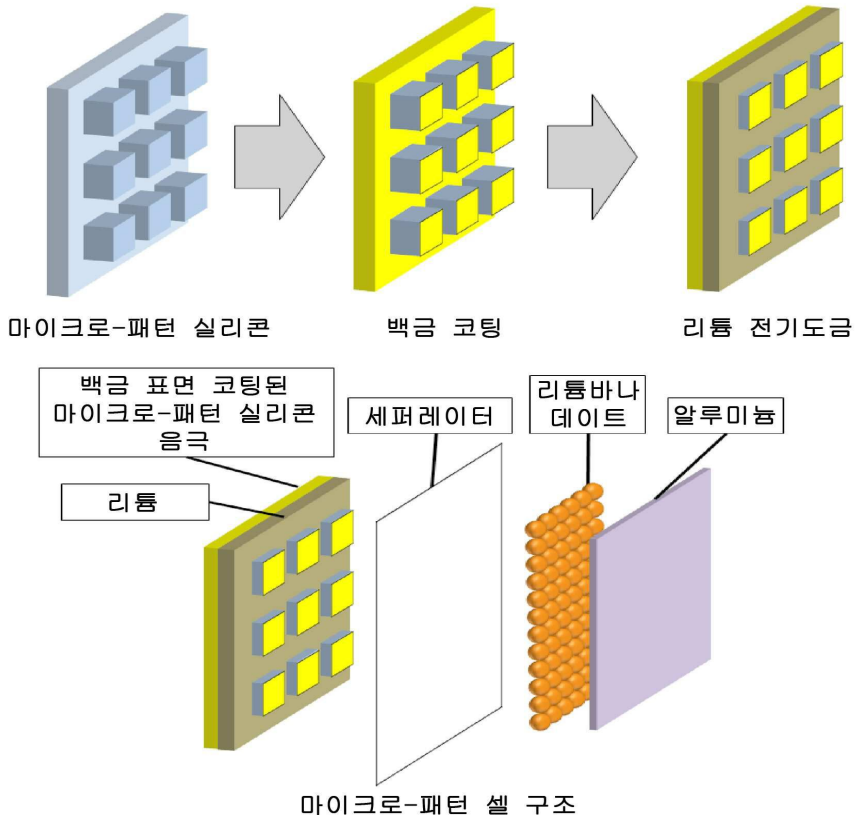
[0047] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항 들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

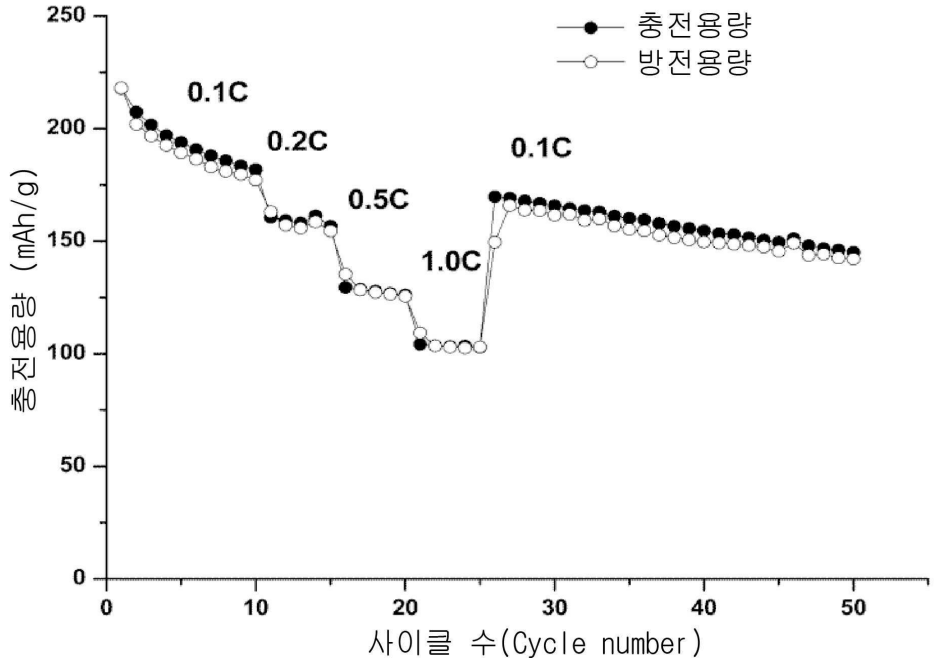
도면1


PR층
실리콘기판
PR 코팅
UV
마스크
UV 노출
현상
RIE
RIE 공정
PR 제거
Pt
Pt
Pt
Pt
백금 코팅
60 um
20 um
100 um
1 cm
마이크로 패턴 실리콘

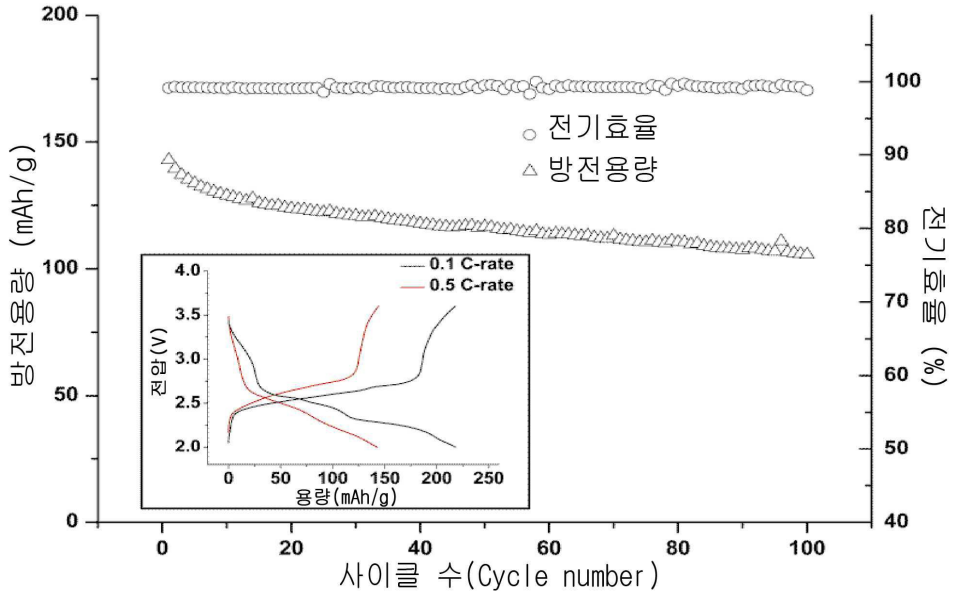
도면2


마이크로-패턴 실리콘
백금 코팅
리튬 전기도금
백금 표면 코팅된
마이크로-패턴 실리콘
음극
리튬
세퍼레이터
리튬바나
데이트
알루미늄
마이크로-패턴 셀 구조

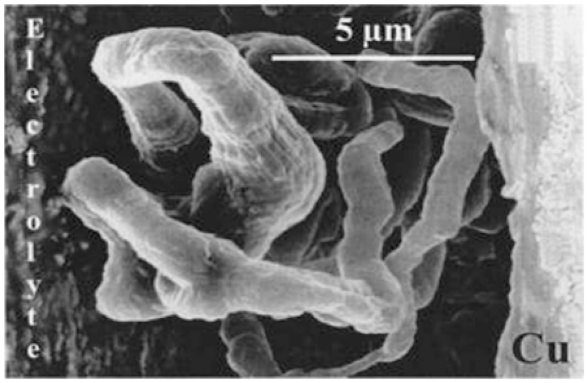
도면3


충전용량
방전용량
0.1C
0.2C
0.5C
1.0C
0.1C
충전용량 (mAh/g)
사이클 수(Cycle number)

도면4


전기효율
방전용량
0.1 C-rate
0.5 C-rate
전압(V)
용량(mAh/g)
방전용량 (mAh/g)
전기효율 (%)
사이클 수(Cycle number)

도면5


5 μm
Electrolyte
Cu

도면6

