



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월10일
(11) 등록번호 10-2214690
(24) 등록일자 2021년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/1395 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 12/08 (2015.01) HO1M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/1395 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0076411
(22) 출원일자 2019년06월26일
심사청구일자 2019년06월26일
(65) 공개번호 10-2021-0001016
(43) 공개일자 2021년01월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190019873 A
WO2013154112 A1
JP2007522433 A
KR100837829 B1

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
유명현
박진규
배현수
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 7 항

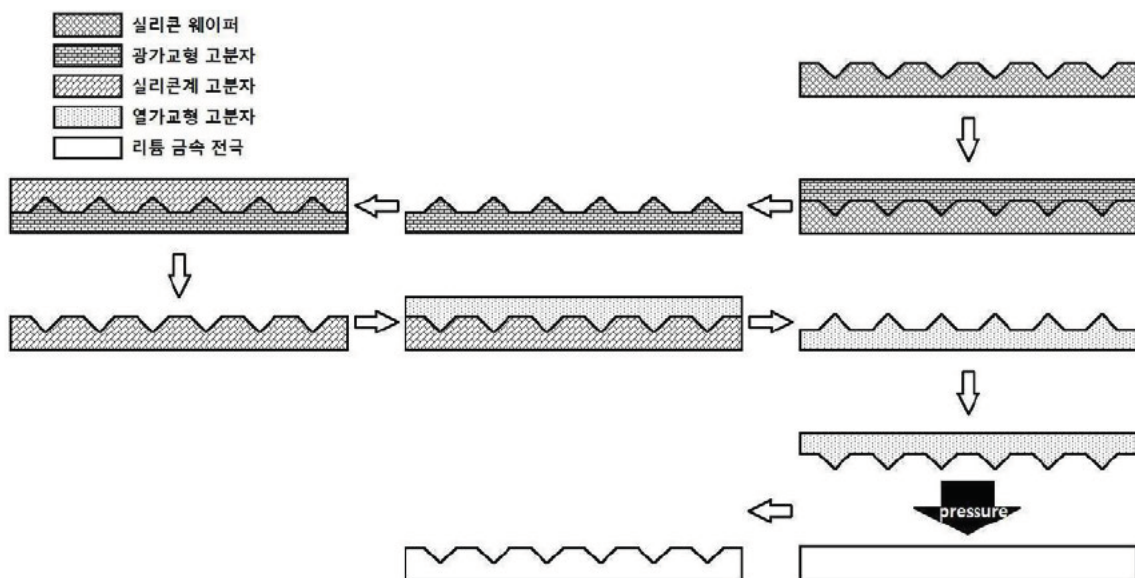
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 실리콘 웨이퍼를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법은 전극의 찢어짐, 휘어짐, 뒤틀림 등의 전극의 요구되지 않는 변형을 방지하면서 대면적의 금속 전극에도 보다 미세 패턴을 보다 정밀하게 형성할 수 있고, 요구되는 형상의 패턴이 형성된 금속 전극을 대량으로 제조함에 있어 재현성이 우수하며, 패턴 형성을 위한 마스터 기판의 내구성 및 안정성이 우수한 효과가 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/043 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345269226
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지역대학우수과학자지원사업
연구과제명	패턴전극기술을 기반으로 한 차세대 리튬-황 전지 시스템 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 정패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼로부터 역패턴이 형성된 광가교형 고분자 기판을 제조하는 단계
- b) 상기 광가교형 고분자 기판으로부터 정패턴이 형성된 실리콘계 고분자 기판을 제조하는 단계
- c) 상기 실리콘계 고분자 기판으로부터 역패턴이 형성된 열가교형 고분자 기판을 제조하는 단계 및
- d) 금속 전극에 상기 열가교형 고분자 기판으로 물리적 가압하여 정패턴이 형성된 금속 전극을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 금속 전극의 금속은 알칼리계 금속인 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 d) 단계에서, 상기 열가교형 고분자 기판의 표면 또는 상기 금속 전극의 표면은 유기용매가 도포된 상태인 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 d) 단계에서 물리적 가압은 롤 프레스, 스템프, 유압 프레스 및 롤러 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상으로 수행되는 것인 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광가교형 고분자는 포화 또는 불포화 폴리에스터계, 폴리우레탄계 및 폴리아크릴계 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하며,

상기 실리콘계 고분자는 폴리실록산, 폴리실란 및 폴리카르보실란, 폴리실라잔 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하며,

상기 열가교형 고분자는 페놀계 수지, 에폭시계 수지, 요소계 수지 및 멜라민계 수지 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 전극은 리튬 이차 전지의 음극 용도로 사용되는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 금속 전극의 패턴 형성 방법으로 제조되는 금속 전극.

청구항 7

제6항의 금속 전극을 포함하는 음극, 분리막, 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 실리콘 웨이퍼를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화의 주범인 온실가스 및 유해가스 배출의 최소화를 위해 에너지의 효율적인 사용에 관심이 고조되고 있으며, 이에 따라 이차 전지는 소형 IT기기용 전지에서 전기자동차(Electronic Vehicle, EV)와 전력저장기기(Energy Storage System, ESS)와 같은 중대형전지로 시장이 확대되고 있다. 그러나 현재 전기자동차는 짧은 주행거리, 낮은 에너지밀도, 높은 전지 가격이라는 기술적 한계로 인해 기존 내연기관에 비해 경쟁력이 부족한 실정이다.

[0003] 또한 전지 시장은 단순한 전기자동차의 경쟁력 향상이라는 목적뿐만 아니라 환경 오염 방지를 위한 측면에서도 새로운 전기에너지 저장 메커니즘에 기반을 둔 차세대 전지 시스템의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 차세대 고에너지 밀도 전지 시스템으로서, 리튬-황(Li-S)전지, 리튬-공기(Li-Air)전지 등의 전지 시스템이 주목을 받고 있다. 이러한 전지 시스템들은 음극 전극으로 리튬 등의 알칼리계 금속을 채택하고 있다. 이 중 리튬 금속 전극은 현재까지 알려진 음극활물질 중 가장 높은 이론용량(3,800 mAh/g)과 낮은 환원 전위(-3.045V vs. SHE) 특성을 가지고 있어, 고에너지 밀도 전지 설계를 위한 매력적인 음극활물질로 고려되어 왔다.

[0005] 하지만 리튬 금속 전극은 리튬 이온이 금속 표면엔 Plating되는 과정에서 수직상 결정상인 덴드라이트가 생성되고, 반복되는 충전과 방전 과정 중 분리막을 관통하여 양극 표면에 닿아 내부 단락을 유발시킬 수 있는 치명적인 단점을 가지고 있다. 이로 인해 전지의 안전성이 크게 저하되며, 전지의 성능보다 안전성이 우선시되는 점을 고려하면, 리튬 금속 전극의 상용화는 덴드라이트 형성 문제에 의해 아직까지 어려운 실정이다.

[0006] 따라서 고에너지 밀도 전지 시스템의 상용화를 위해서는 리튬 금속 전극이 가지고 있는 기술적 한계점인 덴드라이트 형성에 따른 안전성 문제를 극복할 수 있는 새로운 방안이 제시되어야 한다.

[0007] 리튬 금속 전극의 덴드라이트 형성을 최소화하기 위한 방안으로, 리튬 금속 전극에 다양한 형태의 미세 패턴을 전사하여 형성할 경우, 덴드라이트의 성장을 형태학적으로 제어하여 리튬 금속 전지의 수명 특성 및 안정성이 크게 향상되는 기술이 개발되었다. 이때 패턴 전사 방법은 스테인레스 스틸(stainless steel) 재질의 스탬프를 리튬 금속 전극에 물리적 압착하여 패턴을 형성하는 수단이 사용되나, 이러한 단순한 패턴 형성 방법으로는 요구되는 형상의 패턴을 리튬 음극 전극에 형성하기가 어려운 한계가 있다.

[0008] 특히 대면적의 금속 전극에 패턴을 형성하거나, 보다 미세한 패턴을 형성하고자 하는 경우, 전극의 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐, 스탬프의 마모 등으로 인하여 제대로 된 패턴을 형성하기가 더욱 어렵다. 따라서 이러한 가공의 한계성, 높은 소모성 및 가공비와 같은 점으로 인해, 중대형 전지로의 발전에 이르기에는 큰 한계가 있다.

[0009] 따라서 대면적의 금속 전극에도 패턴을 형성할 수 있고, 보다 미세한 패턴을 형성할 수 있으며, 대량으로 패턴을 형성할 수 있도록 재현성, 패턴 형성을 위한 마스터 기관의 내구성, 안정성이 우수한 금속 전극의 패턴 형성 방법에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1867805호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 전극의 찢어짐, 휘어짐, 뒤틀림 등의 전극의 요구되지 않는 변형을 방지하면서 대면적의 금속 전극에도 보다 미세 패턴을 보다 정밀하게 형성할 수 있는 금속 전극의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 요구되는 형상의 패턴이 형성된 금속 전극을 대량으로 제조함에 있어 재현성이

우수한 금속 전극의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 요구되는 형상의 패턴 형성을 위한 마스터 기판의 내구성 및 안정성이 우수하도록 하는 금속 전극의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법은, a) 정패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼로부터 역패턴이 형성된 광가교형 고분자 기판을 제조하는 단계, b) 상기 광가교형 고분자 기판으로부터 정패턴이 형성된 실리콘계 고분자 기판을 제조하는 단계, c) 상기 실리콘계 고분자 기판으로부터 역패턴이 형성된 열가교형 고분자 기판을 제조하는 단계 및, d) 금속 전극에 상기 열가교형 고분자 기판으로 물리적 가압하여 정패턴이 형성된 금속 전극을 제조하는 단계를 포함한다.

[0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 d) 단계에서, 상기 물리적 가압은 패턴을 형성시키는 상기 열가교형 고분자 기판의 표면 또는 상기 금속 전극의 표면에 유기용매가 도포된 상태에서 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 d) 단계에서 물리적 가압은 롤 프레스, 스탬프, 유압 프레스 및 롤러 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상으로 수행되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 광가교형 고분자는 포화 또는 불포화 폴리에스테르계, 폴리우레탄계 및 폴리아크릴계 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 실리콘계 고분자는 폴리실록산, 폴리실란 및 폴리카르보실란, 폴리실라잔 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 열가교형 고분자는 페놀계 수지, 에폭시계 수지, 요소계 수지 및 멜라민계 수지 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전극은 리튬 이차 전지의 음극 용도로 사용될 수 있다.

[0021] 본 발명은 또한 상기 금속 전극의 패턴 형성 방법으로 제조되는 금속 전극을 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명은 또한 상기 금속 전극을 포함하는 음극, 분리막, 양극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법은 전극의 찢어짐, 휘어짐, 뒤틀림 등의 전극의 요구되지 않는 변형을 방지하면서 대면적의 금속 전극에도 보다 미세 패턴을 보다 정밀하게 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0024] 또한 본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법은 요구되는 형상의 패턴이 형성된 금속 전극을 대량으로 제조함에 있어 재현성이 우수한 효과가 있다.

[0025] 본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법은 요구되는 형상의 패턴 형성을 위한 마스터 기판의 내구성 및 안정성이 우수하도록 하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법을 모식화하여 나타낸 공정도이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 패턴이 형성된 리튬 금속 전극의 표면 및 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다.

도 3은 실시예 1의 패턴이 형성된 리튬 금속 전극으로 제조된 전지와, 패턴이 형성되지 않은 리튬 금속 전극인 대조군의 수명 특성을 각각 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 실리콘 웨이퍼를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법을 상세히 설명한다.

[0028] 본 명세서에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해

예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 별다른 정의가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0033] 일반적으로, 다양한 분야에서 실리콘 웨이퍼는 설계된 요구 패턴을 형성을 위한 목적으로 주로 사용된다. 그러나 실리콘 웨이퍼는 강도, 내충격성, 내마모성 등의 기계적 물성이 좋지 않은 이유로, 물리적 가압을 통해 패턴을 형성하고자 할 경우, 작은 힘에도 부러지거나 금이 가는 등의 문제가 발생한다. 실리콘 웨이퍼는 단가가 상대적으로 높기 때문에 상용화를 위한 대량 생산 시 마스터 패턴링 기관으로 적합하지 않다. 따라서 실리콘 웨이퍼를 이용한 물리적 가압을 통한 패턴 형성 방법은 대량화, 상용화 측면에선 종래까지 사용이 실질적으로 불가능한 한계가 있었다.

[0034] 하지만 본 발명에서는 실리콘 웨이퍼를 이용하여 최종적으로 금속 전극에 물리적 가압을 통해 패턴을 형성함에도 위와 같은 문제가 발생하지 않는, 실리콘 웨이퍼를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0035] 본 발명에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법은, a) 정패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼로부터 역패턴이 형성된 광가교형 고분자 기관을 제조하는 단계, b) 상기 광가교형 고분자 기관으로부터 정패턴이 형성된 실리콘계 고분자 기관을 제조하는 단계, c) 상기 실리콘계 고분자 기관으로부터 역패턴이 형성된 열가교형 고분자 기관을 제조하는 단계 및 d) 금속 전극에 상기 열가교형 고분자 기관으로 물리적 가압하여 정패턴이 형성된 금속 전극을 제조하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 a) 단계는 정패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼의 표면에 광가교형 고분자를 형성하여 역패턴이 형성된 광가교형 고분자 기관을 제조하는 단계일 수 있고, 상기 b) 단계는 상기 광가교형 고분자 기관에 실리콘계 고분자를 형성하여 정패턴이 형성된 실리콘계 고분자 기관을 제조하는 단계일 수 있으며, 상기 c) 단계는 상기 실리콘계 고분자 기관에 열가교형 고분자를 형성하여 역패턴이 형성된 열가교형 고분자 기관을 제조하는 단계일 수 있다.

[0036] 본 명세서에서 언급되는 정패턴 및 역패턴은 일 패턴을 정패턴이라 정의하였을 때, 그 일 패턴과 상반된 패턴을 역패턴으로 정의한다.

[0037] 본 발명에서는 a) 단계의 광가교형 고분자로 패턴을 형성하는 공정, b) 단계의 실리콘계 고분자로 패턴을 형성하는 공정 및 c) 단계의 열가교형 고분자로 패턴을 형성하는 공정이 순차적으로 수행됨으로써, 실리콘 웨이퍼의 정패턴을 매우 정밀한 수준으로 금속 전극에 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0038] 광가교형 고분자로 패턴을 형성하는 a) 단계를 거치지 않을 경우, 예를 들어, a) 단계를 거치지 않고, 실리콘 웨이퍼에 바로 열가교형 고분자를 형성하여 열가교형 고분자 기관을 제조하는 c) 단계를 거친 후 d) 단계를 통해 금속 전극에 패턴을 형성할 경우, 열 가교에 따른 고분자의 수축으로 인해 실리콘 웨이퍼에 물리적 손상 및 열적 손상을 유발한다. 따라서 열 가교가 진행되면서 실리콘 웨이퍼의 패턴이 형성된 표면이 손상됨으로써, 제조되는 열가교형 고분자 기관에 패턴이 제대로 형성될 수 없는 것은 물론, 손상된 실리콘 웨이퍼는 이후 사용 자체가 불가하다. 반면, 광가교형 고분자로 패턴을 형성하는 a) 단계가 b) 단계 및 c) 단계 이전에 수행될 경우, 광 가교 과정에서 실리콘 웨이퍼의 물리적 손상 및 열적 손상을 야기하지 않고, 실리콘 웨이퍼 표면의 패턴을 광가교형 고분자 기관의 표면에 정밀하게 형성할 수 있으며, 실리콘 웨이퍼도 물리적 손상 및 열적 손상을 입지 않는다.

[0039] b) 단계는 실리콘계 고분자로 패턴을 형성하는 공정으로, b) 단계를 거침으로써, 실리콘 웨이퍼에 형성된 정패턴을 d) 단계의 금속 전극에 최종적으로 형성되도록 한다. b) 단계를 거치지 않을 경우, d) 단계에서 패턴이 형성되는 금속 전극은 그 패턴이 상기 실리콘 웨이퍼에 형성된 정패턴의 역패턴이 형성된다. 즉, 요구 패턴과 상반되는 패턴이 형성되는 문제가 발생한다. 처음부터 역패턴으로 설계된 실리콘 웨이퍼를 사용하는 것은 상업적으로 비용이 크게 증가될 뿐만 아니라, 렌드라이트 형성 억제제를 위한 패턴 특성상 양각의 실리콘 웨이퍼를 제작하기에는 기술적 한계도 존재하므로, b) 단계 거쳐야 한다.

[0040] c) 단계는 열경화형 고분자로 패턴을 형성하는 공정으로, c) 단계를 거치지 않을 경우, 예를 들어, 광

가교형 고분자 기관으로 금속 전극에 물리적 가압하여 패턴이 형성된 금속 전극을 제조할 경우, 광가교형 고분자 기관의 패턴이 형성된 표면부(특히 돌출부)가 부러져 금속 전극에 박히는 등의 문제가 발생하여 금속 전극에 제대로 된 패턴 형성이 불가능한 한계가 있다. 반면, 광가교형 고분자 기관으로부터 열경화형 고분자 기관을 제조하는 c) 단계를 거칠 경우, 즉, d) 단계에서 열경화형 고분자 기관을 이용하여 금속 전극에 물리적 가압을 하여 패턴을 형성할 경우, 기관의 패턴이 형성된 표면부가 부러지거나 하는 등의 문제가 방지되며, 패턴 형성을 다수의 금속 전극에 반복 수행하더라도 정밀한 패턴의 형성이 가능하며, 높은 재현성을 가진다. 따라서 상기 c) 단계에서 제조된 열가교형 고분자 기관은 대량으로 금속 전극에 패턴을 형성할 수 있는 마스터 패턴링 기관으로 사용되는 것이 적합하다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0041] 상기 d) 단계에서, 물리적 가압은 패턴을 형성시키는 열가교형 고분자 기관의 표면 또는 상기 금속 전극의 표면에 유기용매가 도포된 상태에서 수행될 수 있다. 이때 유기용매는 도포된 상태에서 액상으로서 잔류하는 상태이어야 하고, 경우에 따라 소정의 건조가 수행될 수 있음은 물론이다. 이를 만족할 경우, 패턴이 형성된 대상과 패턴을 형성시키려는 피대상의 표면 사이에서 발생하는 마찰력을 최소화 할 수 있고, 뒤튐림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형을 더 줄일 수 있다. 아울러 패턴 형성이 완료된 후에는 잔류하는 유기용매를 제거하는 세척 단계가 더 수행될 수 있음은 물론이다.

[0042] 상기 유기용매의 종류는 윤활 특성을 갖는 것이라면 크게 제한되는 것은 아니며, 일 예로, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 디메틸설폭사이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0043] 상기 도포 방법은 유기 용매를 기재 상에 코팅할 수 있는 수단이라면 제한되지 않으며, 일 예로, 스프레이 코팅법, 스크린 프린팅법, 닥터 블레이드법, 그라비아 코팅법, 딥코팅법, 실크 프린터법, 페인팅법 또는 슬롯다이법 등을 들 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다. 상기 유기용매의 면적당 도포량은 크게 제한되지 않으며, 예컨대 1 내지 300 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 이를 만족할 경우, 뒤튐림, 찢어짐, 등의 변형을 방지할 수 있으면서 금속 전극에 가해지는 힘의 방향 및 세기가 제대로 전달되어 정밀한 요구 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 상기 유기용매의 도포 두께는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 1 내지 100 μm 일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0044] 상기 광가교형 고분자는 광 가교 시 실리콘 웨이퍼에 물리적 손상 또는 열적 손상을 주지 않거나 최소화할 수 있는 것이라면 무방하다. 구체적인 일 예로, 포화 또는 불포화 폴리에스테르계, 폴리우레탄계 및 폴리아크릴계 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 광가교형 고분자가 사용될 수 있다. 예를 들어 자외선 경화형 변성 우레탄 아크릴레이트 수지가 사용될 수 있고, 단량체 및 광 개시체를 포함하는 단량체 조성물을 가교 및 중합 반응시켜 제조된 것일 수 있다. 이때 상기 단량체 조성물을 실리콘 웨이퍼의 정패턴이 형성된 표면에 도포한 후, 광조사를 통해 가교 및 중합 반응시켜 역패턴이 형성된 광가교형 고분자 기관이 제조될 수 있다.

[0045] 상기 실리콘계 고분자는 공지된 다양한 것이 사용될 수 있으며, 일 예로, 폴리실록산, 폴리실란 및 폴리카르보실란, 폴리실라잔 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 들 수 있다. 구체적으로, 실리콘계 고분자는 단량체 또는 이를 포함하는 단량체 조성물을 중합 반응시켜 제조된 것일 수 있으며, 이때 단량체 또는 이를 포함하는 단량체 조성물을 광가교형 고분자 기관의 역패턴이 형성된 표면에 도포한 후, 중합 반응시켜 정패턴이 형성된 실리콘계 고분자 기관이 제조될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.

[0046] 상기 열가교형 고분자는 열 경화되어 제조되는 열가교형 고분자 기관의 강도, 내마모성 등의 기계적 물성이 우수하도록 하며, d) 단계에서 물리적 가압을 통한 금속 전극의 패턴 형성에 적합한 내구성을 갖도록 하는 것이라면 무방하다. 구체적인 일 예로, 열가교형 고분자는 페놀계 수지, 에폭시계 수지, 요소계 수지 및 멜라민계 수지 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 열가교형 고분자는 열경화성 단량체 또는 이를 포함하는 단량체 조성물을 가교 및 중합 반응시켜 제조된 것일 수 있으며, 이때 상기 열경화성 단량체 또는 이를 포함하는 단량체 조성물을 실리콘계 고분자 기관의 정패턴이 형성된 표면에 도포한 후, 열처리를 통해 가교 및 중합 반응시켜 역패턴이 형성된 열가교형 고분자 기관이 제조될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.

- [0047] 상기 a) 내지 c) 단계에서, 고분자를 이용하여 정패턴 또는 역패턴이 형성된 기판을 제조하는 수단은 기 공지된 수단을 이용해도 무방하며, 통상적으로 몰드(틀)를 이용한 방법이 사용될 수 있다. 이의 일 예를 들면, 대상의 패턴이 형성된 표면 위에 몰드를 위치시켜 고정하고, 몰드의 내부에 고분자 형성 물질을 투입한 후에 경화시켜 대상의 패턴과 상반된 패턴이 표면에 형성된 고분자 기판을 수득할 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 d) 단계에서 물리적 가압은 롤 프레스, 스탬프, 유압 프레스 및 롤러 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상으로 수행되는 것일 수 있다. 롤 프레스, 롤러 등을 이용한 물리적 가압은 요구 패턴 구조를 다수의 전극에 일괄적으로 대량 찍어낼 수 있는 장점이 있으며, 연속 공정이 가능하여 공정 효율이 높다.
- [0049] 상기 패턴의 형태는 덴드라이트 형성을 억제할 수 있는 것이라면 무방하며, 일 예를 들면, 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형, 다면체형, 피라미드형, 역피라미드형, 상면 또는 하면이 평평한 피라미드형, 과형 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 음각 또는 양각의 패턴일 수 있다. 또한 상기 패턴은 동일하거나 동일하지 않은 제1패턴, 제2패턴, 제3패턴 등으로 다양하게 조합되어 형성될 수 있으며, 예컨대 2차원적인 시점(패턴이 형성되는 전극 면 상부 방향에서 바라보는 기준)으로, 점 패턴, 원 패턴, 다각형 패턴 등일 수 있다. 이 외에도 상기 패턴은 동일하거나 동일하지 않은 각 패턴들이 받고랑 구조, 선형 구조, 비선형 구조, 교차 구조, 수직 구조, 수평 구조, 사선 구조, 이들의 혼합 구조 등의 다양한 구조로 형성된 패턴일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니며, 덴드라이트 형성을 억제할 수 있는 구조라면 무방하다.
- [0050] 상기 패턴의 크기(길이 또는 깊이)는 덴드라이트 형성을 억제할 수 있는 정도라면 무방하며, 예컨대 0.001 내지 10,000 μm , 구체적으로는 0.1 내지 1,000 μm , 보다 구체적으로는 1 내지 500 μm 일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다. 상기 패턴간의 이격거리, 즉, 특정 형태를 갖는 패턴과 패턴 사이의 간격은 덴드라이트 형성을 억제할 수 있는 정도라면 무방하며, 예컨대 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 10 μm 이하인 경우가 전극 표면의 전류밀도가 더 증가될 수 있는 측면에서 바람직할 수 있지만 이에 제한되어 해석되지 않음은 물론이다.
- [0051] 상기 금속 전극의 면적, 두께, 형태 등의 규격은 요구되는 전지 용도에 따라 적절히 조절될 수 있으므로, 소형에서 대형에 이르기까지 다양한 크기, 형태를 가질 수 있으므로 제한되지 않는다.
- [0052] 본 명세서에서 언급되는 고분자의 중량평균분자량은 각 고분자의 전술한 특성을 만족할 수 있는 정도라면 무방하며, 구체적인 일 예를 들면, 10,000 내지 300,000을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0053] 본 발명은 또한 전술한 금속 전극의 패턴 형성 방법으로 제조되는 금속 전극을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 패턴 형성 방법으로 제조된 금속 전극은 이차 전지의 양극 또는 음극으로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 알칼리계 금속 이차 전지의 음극, 보다 바람직하게는 리튬 금속 이차 전지로 사용되는 것이 덴드라이트 형성을 효과적으로 최소화 할 수 있는 측면에서 좋다.
- [0054] 본 발명은 또한 전술한 금속 전극을 포함하는 음극, 분리막, 양극 및 전해질을 포함하는 알칼리계 금속 이차 전지, 바람직하게는 리튬 금속 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0055] 상기 전해질은 이차전지에서 전해 역할을 할 수 있는 것이라면 다양한 것들이 사용될 수 있으며, 예컨대 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리금속염을 포함할 수 있다. 하지만 이 외에도 다양한 전해질이 사용될 수 있으므로, 후술하는 리튬염, 나트륨염 또는 칼륨염에 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.
- [0056] 상기 금속 전극의 금속은 전극으로서 사용될 수 있는 금속이면서 물리적 가압에 의해 패턴이 형성될 수 있는 것이라면 크게 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 알칼리계 금속일 수 있다. 전극으로 사용되는 알칼리계 금속으로 나트륨, 칼륨 또는 리튬 등을 예로 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 금속 전극은 리튬 금속 전극일 수 있다. 리튬 금속 전극이 사용되는 이차전지의 경우, 리튬 이온에 의한 덴드라이트 형성에 의한 문제에 특히 취약하므로, 전술한 효과를 구현하는 본 발명에 따른 방법으로 패턴이 형성된 리튬 금속 전극이 사용될 경우, 상기 덴드라이트 형성에 의한 문제를 효과적으로 극소화할 수 있다.
- [0057] 상기 전지는 일차전지, 이차전지, 연료전지 등의 다양한 전지에 사용될 수 있다. 구체적인 일 예로서, 일차전지는 아연-이산화망간 전지(알칼리), 아연-산화은 전지, 리튬-산화크롬 전지, 리튬-이산화망간 전지 등이

있다. 이차전지는 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이온 전지, 나트륨이온 전지, 칼륨이온 전지, 리튬-공기 전지, 리튬-황 전지, 나트륨-황 전지 등이 있다. 연료전지는 용융탄산염 연료 전지, 고체산화물 연료 전지, 인산형 연료전지, 고분자형 연료전지, 알칼리 연료 전지 등이 있다.

[0059] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0060] <패턴이 형성된 리튬 금속 전극의 제조>

[0061] 실리콘 웨이퍼의 정패턴이 형성된 표면 위에 몰드를 위치시켜 고정하되, 상기 정패턴이 형성된 표면이 몰드의 내부 공간에 위치하도록 한 후, 상기 몰드 내부 공간에 광가교형 고분자 제조용 조성물을 부었다. 이때 상기 광가교형 고분자 제조용 조성물로 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 수지(Urethane acrylate methacrylate resin, 755885, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 이어서 자외선램프를 이용하여 상기 몰드 내부 공간에 $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 세기로 365 nm 파장의 자외선을 10 분 동안 조사함으로써 상기 단량체 조성물의 중합 반응을 유도하였다. 그리고 몰드를 탈착하고, 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 광가교형 고분자 기판을 실리콘 웨이퍼와 분리하여 역패턴이 표면에 형성된 광가교형 고분자 기판을 수득하였다.

[0062] 상기 광가교형 고분자 기판의 역패턴이 형성된 표면 위에 몰드를 위치시켜 고정하되, 상기 역패턴이 형성된 표면이 몰드의 내부 공간에 위치하도록 한 후, 상기 몰드 내부 공간에 실리콘계 고분자 제조용 조성물을 부었다. 이때 상기 실리콘계 고분자 제조용 조성물로 폴리디메틸실록산(Sylgard™ 184 Silicone Elastomer, Dow Corning Corporation)을 사용하였다. 이어서 50℃에서 충분히 중합 반응시킨 후, 몰드를 탈착하고, 광가교형 고분자 기판의 표면에 형성된 실리콘계 고분자 기판을 광가교형 고분자 기판과 분리하여 정패턴이 표면에 형성된 실리콘계 고분자 기판을 수득하였다.

[0063] 상기 실리콘계 고분자 기판의 정패턴이 형성된 표면 위에 몰드를 위치시켜 고정하되, 상기 정패턴이 형성된 표면 몰드의 내부 공간에 위치하도록 한 후, 상기 몰드 내부 공간에 열가교형 고분자 제조용 조성물을 부었다. 이때 상기 열가교형 고분자 제조용 조성물로 비스페놀-F형 에폭시 수지(DF-170/175, KUKDO) 100 중량부 및 이에 대하여 경화제인 테트라히드로메틸프탈산무수물(Tetrahydromethylphthalic anhydride) 0.1 중량부를 포함하는 혼합물을 사용하였다. 이어서 90℃에서 충분히 중합 반응시킨 후, 몰드를 탈착하고, 실리콘계 고분자 기판의 표면에 형성된 열가교형 고분자 기판을 실리콘계 고분자 기판과 분리하여 역패턴이 표면에 형성된 열가교형 고분자 기판을 수득하였다.

[0064] 상기 역패턴이 형성된 열가교형 고분자 기판으로 리튬 금속 전극(40 mm × 80 mm × 0.2 mm)에 물리적 압착하여 정패턴이 표면에 형성된 리튬 금속 전극을 제조하였다. 그리고 상기 리튬 금속 전극의 정패턴이 형성된 표면 및 단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하고, 이의 결과를 도 2에 도시하였다.

[0065] <패턴이 형성된 리튬 금속 전극의 수명 평가>

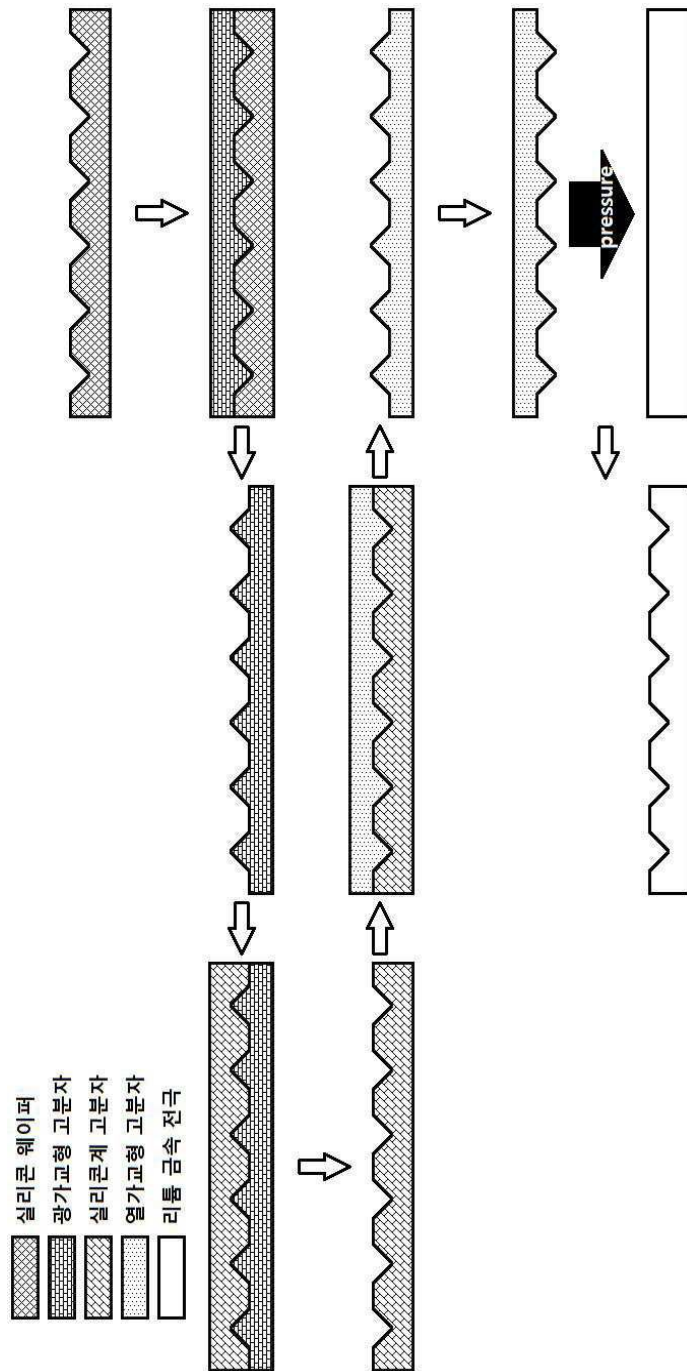
[0066] 또한 상기 정패턴이 형성된 리튬 금속 전극으로 전지(2032 coin cell)를 제조하고, 충/방전 사이클 성능을 측정하였으며, 이의 결과를 도 3에 도시하였다.

[0067] 구체적으로, 양극은 LiMn₂O₄ 90 중량%, 카본블랙(Super-P, Timcal) 5 중량% 및 폴리비닐리덴플로오르(KF-1300, Kureha) 5 중량%를 포함하는 슬러리를 도포하여 제조되었다.(면적당 중량 : $16 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 밀도 : $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$) 전해질은 LiPF₆가 1.15 mol/l로 포함된 에틸렌카보네이트 30 부피% 및 에틸메틸카보네이트 70 부피%를 포함하는 유기용매 혼합액이 사용되었고, 분리막은 폴리에틸렌 재질의 분리막이 사용되었다. 그리고 음극은 상기 정패턴이 형성된 리튬 금속 전극이 사용되었다.

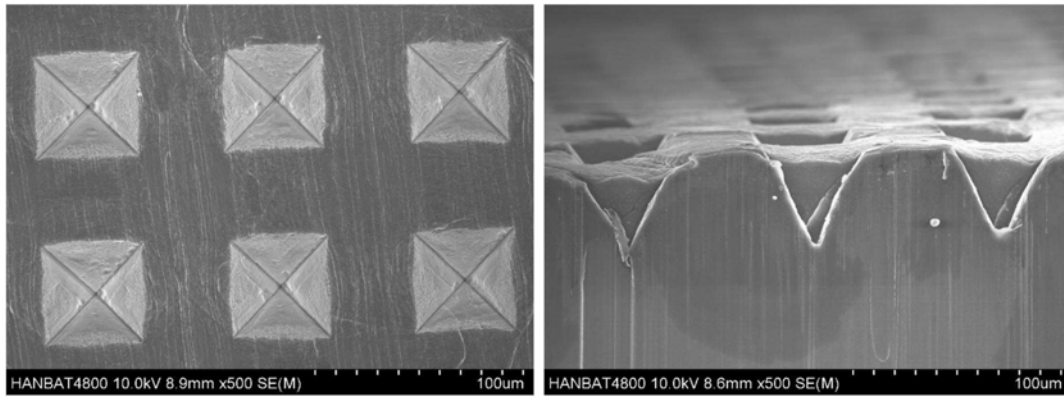
[0068] 그 결과, 실시예 1의 정패턴이 형성된 리튬 금속 전극이 사용된 전지의 경우(pattern Li metal)는 패턴이 형성되지 않은 대조군(bare Li metal)의 34% 용량을 유지(at 100 cycle)하는 경우와 비교하여 80% 용량을 유지(at 100 cycle)함을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

