



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월07일
(11) 등록번호 10-1575438
(24) 등록일자 2015년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0165867
(22) 출원일자 2013년12월27일
심사청구일자 2013년12월27일
(65) 공개번호 10-2015-0077041
(43) 공개일자 2015년07월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR100883531 B1
KR1020130033251 A
KR1020120024713 A
M. R. Zamfir 외 4인, Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 9566.

(73) 특허권자
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교 내 (천천동)
(72) 발명자
신교민
경기도 화성시 무하로111번길 50 (무송동, 금광포란재아파트) 102동 1201호
김사흠
경기도 과천시 별양로 12 (원문동, 래미안슈르아파트) 335동 1401호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

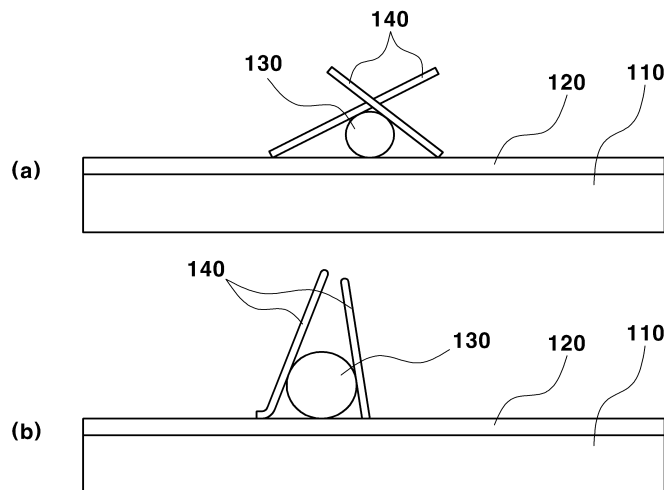
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 리튬 기반 전지 음극을 위한 니켈 실리사이드 나노와이어에 임베디드된 실리콘 나노와이어 구조체

(57) 요약

본 발명은 리튬 기반 전지 음극을 위한 니켈 실리사이드 나노와이어에 임베디드된 실리콘 나노와이어 구조체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 NiSi_x 나노와이어에 Si 나노와이어를 플렉서블하게 임베딩시켜서 Si 나노와이어가 Li과의 합금화에 의해 팽창할 때나 배터리 사용시 수축할 때 나타나는 나노와이어가 전류 수집기로부터 연결이 끊어지는 문제점 등을 개선한 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체와 이를 포함하는 애노드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

민홍석

경기도 용인시 수지구 성북1로 107 (성북동, 성남
마을벽산첼시빌2차아파트) 504동 101호

잠피르 미하이 로버트

경기 수원시 장안구 서부로 2066, 83187 제2종합
연구동 (천천동, 성균관대학교자연과학캠퍼스)

조제미

경기도 안양시 동안구 관악대로 121 (비산동, 삼성
래미안아파트) 105동 602호

프리밋, 디디에르

서울특별시 서초구 방배로28길 63 (방배동, 롯데
캐슬포레스트) 303호

이여진

부산광역시 부산진구 범일로139번길 35 (범천동)

명세서

청구범위

청구항 1

애노드의 전류 수집기인 기관 상에 증착된 Ni 박막에 증착되어 있는 Si 나노와이어; 및 상기 Ni 박막 상에 증착되어 있으면서 상기 Si 나노와이어를 임베딩(embedding)하도록 배열된 NiSi_x 나노와이어를 포함하는, NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 기관은 Cu 기관 또는 SUS 기관인 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체.

청구항 3

삭제

청구항 4

기관 상에 Ni 박막을 증착시키는 단계;
 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계;
 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션(liquid suspension)에 담그어 Si 나노와이어가 용액에 섞이는 단계;
 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 상에 상기 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계;
 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 위에 상기 Si 나노와이어가 제공된 후 CVD 반응기 안으로 로드(load)하는 단계; 및
 상기 CVD 반응기에 H₂ 및 SiH₄를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 NiSi_x 나노와이어를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 기관은 Cu 기관 또는 SUS 기관이고, 애노드의 전류 수집기인 것 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계는, 결정질 Si 웨이퍼 또는 결정질 Si 파우더로부터 금속을 이용한 화학 에칭(metal-assisted chemical etching)을 통해 얻어지는 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 액체 서스펜션은 알콜계 서스펜션인 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si

나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서, Ni 박막이 코팅된 기판 상에 상기 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계는 드롭핑 (dropping) 방법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서, CVD 반응기에 H₂ 및 SiH₄를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 NiSi_x 나노와이어를 성장시키는 단계에서는, CVD 반응기에 40~60mTorr 압력에서 H₂를 350~450sccm의 속도로, 그리고 SiH₄를 0.5~1.5sccm의 속도로 유입시키는 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 10

청구항 4에 있어서, CVD 공정을 수행하여 NiSi_x 나노와이어를 성장시키는 단계에서는, 300~500℃의 온도 및 10⁻⁵ ~ 10⁻⁷ Torr의 압력에서 수행하는 것을 특징으로 하는 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 2에 따른 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드.

청구항 12

청구항 1 또는 청구항 2에 따른 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드를 가지는 리튬 이차 전지.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 자동차용인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬 기반 전지 음극을 위한 니켈 실리사이드 나노와이어에 임베디드된 실리콘 나노와이어 구조체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 NiSi_x 나노와이어에 Si 나노와이어를 플렉서블하게 임베딩시켜서 Si 나노와이어가 Li과의 합금화에 의해 팽창할 때나 배터리 사용시 수축할 때 나타나는 나노와이어가 전류 수집기로부터 연결이 끊어지는 문제점 등을 개선한 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체와 이를 포함하는 애노드에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 휴대용 전자기기 및 전기 자동차 등에 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.
- [0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 화학 전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.
- [0004] 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.
- [0005] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.
- [0006] 지난 20년 이상의 지속적인 발전이 있었지만, 리튬 이차 전지는 여전히 캐소드에 산화물 또는 포스페이트(phosphate) 물질과 애노드에 흑연 조합을 사용하여, 에너지 용량의 한계를 보이고 있다.
- [0007] 리튬 이차 전지의 새로운 어플리케이션, 특히 전기 자동차용 어플리케이션은 두 전극 모두에 대해 높은 Li 저장 능력을 가진 전극 물질의 개발이 요구되고 있다. Li-합금화 능력이 가장 높은 것으로 알려진 실리콘(Si)(상온에서 ~3800mAh/g, 그라파이트보다 약 10배 큼)은 가장 각광받는 애노드 물질이다. 그러나, Li 이 Si와 합금시 호스트 물질인 Si에는 큰 부피 변화가 일어나고, 이는 Si계 애노드의 크랙킹(cracking) 및 빠른 분쇄(pulverization)를 야기한다. 애노드의 수명 및 충전-방전 속도에서의 중요한 향상은 Si 나노 구조체, 특히 나노 와이어를 도입함에 의해 지난 수십년 동안에 걸쳐 얻어졌다. 이러한 Si 나노 구조체의 높은 표면-대-부피 비에 의해, 나노 구조체는 표면 효과에 의해 응력(stress)에 대해 더 잘 버티고 크랙킹에 강하다.
- [0008] Li계 배터리 애노드에 대한 어플리케이션을 위한 Si 나노와이어(NWs)를 합성하는 방법은 대표적으로 2가지가 있는데, 하나는 성장법(growth)이고 다른 하나는 에칭법(etching)이다.
- [0009] 성장법(화학 기상 증착 CVD 반응기에서 수행됨)은 소위 VLS 기술이라고 불리는 기술에 기초하여 이루어진다. 에칭법은 벌크 결정질 Si(예를 들어 Si 웨이퍼, Si 파우더)로부터 에칭을 해서 얻는 방법이다.
- [0010] 성장법이 이용될 때, Si 나노와이어는 애노드의 전류 수집기 상에 직접 성장될 수 있다. 에칭된 Si 나노와이어가 이용될 때, 이는 슬러리를 함유한 바인더(폴리머) 및 전도성 첨가제(탄소계 파우더)에 포함될 필요가 있다. 이러한 슬러리는 일반적으로 테이프 캐스팅에 의해 배터리 전극의 전류 수집기 상에 증착되고 사용되기 이전에는 오븐에서 건조되며, 이에 의해 슬러리로부터 용매를 제거한다.
- [0011] 그런데, 종래의 Si 나노와이어의 성장에 있어서는 다음과 같은 문제점들이 있었다.
- [0012] 첫 번째, 바인더 및 전도성 파우더의 이용에 의해 활성 물질이 희석되고, 이는 주어진 애노드 질량에 대해 오직 일부만이 Li 저장에 기여함을 의미한다. 이는 그라파이트계 애노드에 대해서도 동일하다. 그라파이트의 이론적 용량은 372mAh/g 이지만, 상업적 애노드(슬러리 프로세스로 제조됨)는 최대 275-300mAh/g 만을 제공한다.
- [0013] 두 번째, Si 나노와이어가 Li와의 합금화에 의해 팽창할 때 주위 바인더 및 전도성 입자를 "푸쉬 백(push back)"하고, 이러한 바인더 및 입자는 Si 나노와이어가 배터리 이용시 수축할 때(전해질로의 Li의 방출에 대응함) 원래 위치로 돌아가지 아니한다. 따라서, 일부 나노와이어는 전류 수집기로부터 연결이 끊어지고, 이는 전극의 용량 손실을 초래한다.
- [0014] 세 번째, 두께가 수십 마이크론을 넘을 때 빠르게 나타나는 디라미네이션(delamination) 문제에 의해, 전류 수집기 상의 애노드 물질의 두께(즉, 애노드의 cm² 당 충전 용량)가 제한된다.
- [0015] 종래 나노와이어에 대한 기술로서는 한국등록특허공보 제10-884360호에서는 (a) 기판 상에 루테튬층을 형성하는 단계; (b) 상기 루테튬층 상에 니켈층을 CVD로 형성하는 단계; 및 (c) 상기 루테튬층 및 상기 니켈층을 300~1100℃ 40초 열처리하여 니켈 실리사이드를 형성하는 단계를 포함하는 니켈 실리사이드 제조 방법에 관하여 제안하고 있다.
- [0016] 또한 p-타입 실리콘 웨이퍼 상에 RCA 방법으로 산화물과 미세입자를 제거하고 3nm 터널 옥사이드(tunnel oxide)가 대기압 CVD에서 건식 산화공정에 의해 성장하여 Ni_{0.3}Si_{0.7}층이 증착되고, rapid thermal annealing RTA process로 질소분위기하에서 어닐링하여, 산화물과 나이트라이드층에 임베딩된 비휘발성 나노결정(nonvolatile

nanocrystal, NC)의 니켈 실리사이드를 제조하는 기술이 발표된 바 있고(Reliability characteristics of NiSi nanocrystals embedded in oxide and nitride layers for nonvolatile memory application, APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 152114 2008), 스테인리스 스틸 기판에 2nm두께로 증착된 Ni촉매층 상에 30nm두께 다결정 NiSi₂코어와 아몰퍼스 Ni 도핑된 SiO₂셀 나노와이어, 니켈 포함 순수 NiSi 나노와이어를 실란을 이용해 CVD 퍼니스로 제조하는 기술이 발표된바 있다(Influence of catalyst layer thickness on the growth of nickel silicide nanowires and its application for Li-ion batteries, Journal of Power Sources 246 (2014) 117-123). 그 외에도, 실리카로 코팅된 정렬된 실리콘 나노와이어 어레이상에 니켈 박막을 반응시켜 정렬된 실리콘 나노와이어와 NiSi₂ tip 어레이를 제조하는 기술이 발표된 바 있다(An ordered Si nanowire with NiSi₂ tip arrays as excellent field emitters, Chun-Yi Liu et al 2011 Nanotechnology 22, Published 23 December 2010).

[0017] 그러나 이러한 종래의 기술들 역시 상기와 같은 용량손실이나 두께 제한 등에 의한 물성 저하나 구조적 결함 등의 문제를 여전히 해결하지 못하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허공보 제10-884360호

비특허문헌

[0019] (비특허문헌 0001) 1. Reliability characteristics of NiSi nanocrystals embedded in oxide and nitride layers for nonvolatile memory application, APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 152114 2008.

(비특허문헌 0002) 2. Influence of catalyst layer thickness on the growth of nickel silicide nanowires and its application for Li-ion batteries, Journal of Power Sources 246 (2014) 117-123.

(비특허문헌 0003) 3. An ordered Si nanowire with NiSi₂ tip arrays as excellent field emitters, Chun-Yi Liu et al 2011 Nanotechnology 22, Published 23 December 2010.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 위와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 오랫동안 연구 검토한 결과, 전류 수집기 상에 에칭된 Si 나노와이어를 CVD 반응기 안으로 로드(load)하고 CVD 공정에 의해 NiSi_x 나노와이어를 성장시켜서 NiSi_x 나노와이어에 Si 나노와이어를 플렉서블하게 임베딩시키게 되면, Si 나노와이어가 Li과의 합금화에 의해 팽창할 때나 배터리 사용시 수축할 때 나타나는 불량 발생의 문제 등이 해결되는 바람직한 구조로 제작이 가능하다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0021] 따라서 본 발명의 목적은 리튬 기반 전지의 애노드로 적용 가능한 니켈 실리사이드 나노와이어에 임베디드된 실리콘 나노와이어 구조체를 제공하는데 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 다른 목적은 전류 수집기 상에 에칭된 Si 나노와이어를 새로운 방법으로 고정시킨 실리콘 나노와이어 구조체와 그 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 또 다른 목적은 리튬 기반 전지의 애노드를 위한 니켈 실리사이드 나노와이어에 임베디드된 실리콘 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0024] 상기와 같은 과제 해결을 위하여 본 발명에서는 기관 상에 증착된 Ni 박막에 증착되어 있는 Si 나노와이어; 및 상기 Ni 박막 상에 증착되어 있으면서 상기 Si 나노와이어를 임베딩(embedding)하도록 배열된 $NiSi_x$ 나노와이어를 포함하는, $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 기관 상에 Ni 박막을 증착하여 코팅시키는 단계; 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계; 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션(liquid suspension)에 담그어 Si 나노와이어가 서스펜션 용액에 섞이는 단계; 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 상에 상기 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계; 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 위에 상기 Si 나노와이어가 제공된 후 CVD 반응기 안으로 로드(load)하는 단계; 및 상기 CVD 반응기에서 H_2 및 SiH_4 를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 $NiSi_x$ 나노와이어를 성장시키는 단계를 포함하는, $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 위와 같은 본 발명에 따른 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체는 Si 나노와이어가 Li과의 합금화에 의해 팽창할 때나 배터리 사용시 수축할 때 나타나는 불량 발생의 문제 등이 해결할 수 있다.

[0027] 특히, 본 발명에 따른 Si 나노와이어 구조체는 250회의 충전-방전 사이클 이후에도 원래의 용량의 약 75%를 유지하는 훌륭한 성능을 나타내고, 또한 $NiSi_x$ 나노와이어가 플렉서블하게 Si 나노와이어를 임베딩 하고 있어서 Si 나노와이어가 Li과의 합금화에 의해 팽창할 때나 배터리 사용시 수축할 때 나타나는 나노와이어가 전류 수집 기로부터 연결이 끊어지는 문제점을 해결할 수 있게 된다.

[0028] 따라서 이러한 본 발명의 Si 나노와이어 구조체는 리튬 이차 전지의 애노드에 바람직하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 상태를 보여주는 개략도(a)와, 다른 변형 예의 개략도(b)이다.

도 2는 Si 나노와이어가 Ni 코팅된 기관 상에서 $NiSi_x$ 나노와이어에 의해 임베디드되기 이전 상태의 모습을 개략적으로 보여주는 단면 구조도(a)와 그 평면도(b)이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 개략적으로 보여주는 단면 개략도(a)와 그 평면도(b)이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 제조하는 방법의 순서를 도시한 공정 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 의해 제작된 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드에 대한 일반적인 에이징(ageing) 커브를 도시한 그래프이다.

도 6은 비교예에 따른 방법에 의해 제작된 기존의 애노드에 대한 충방전 사이클 용량 변화를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 하나의 구현예로서 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0031] 본 발명은 Ni 박막 상에 증착되어 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체에 관한 것으로서, 전류 수집기 상에 에칭된 Si 나노와이어를 고정시키는 구조체와 그 제조방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 일 실시 예에 따른 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체는 기관 위에 형성되며, 이 경우 상기 기관은 Cu 기관 또는 SUS 기관이 사용될 수 있다. 본 발명에서 이러한 기관은 애노드의 전류 수집

기(current collector)의 역할을 하는 것으로 제조될 수 있다.

- [0033] 이러한 기관에는 Ni 박막이 증착에 의해 코팅될 수 있다. 여기서 상기 Ni 박막의 일반적인 두께는 200~500nm 이나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따르면 Ni 박막 대신 Ni 포움(foam)이 이용될 수도 있다.
- [0034] 본 발명에 따르면, Si 나노와이어는 에칭 공정에 의해 얻어질 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체는 상기 기관상에 형성될 수 있는데, 예컨대 Ni 박막이 코팅된 기관 위에 원하는 만큼의 Si 나노와이어가 제공된 후 이를 CVD 반응기 안으로 로드(load)하고 여기서 H_2 및 SiH_4 를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 $NiSi_x$ 나노와이어를 성장시킴으로서 임베디드된 구조를 갖는 것이다.
- [0036] 본 발명에 따른 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 전형적인 제조방법은, 기관을 준비하는 단계; 상기 기관 상에 Ni 박막을 증착시키는 단계; 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계; 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션(liquid suspension)에 담그어 Si 나노와이어가 서스펜션 용액에 섞이는 단계; 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 상에 상기 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계; 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 위에 원하는 양 만큼 상기 Si 나노와이어가 제공된 후 CVD 반응기 안으로 로드(load)하는 단계; 및 상기 CVD 반응기에서 H_2 및 SiH_4 를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 $NiSi_x$ 나노와이어를 성장시키는 단계를 포함하여 Ni 박막이 코팅된 기관 상에 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 제조할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 바람직한 구현예로서, 상기 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계는, 결정질 Si 웨이퍼 또는 결정질 Si 파우더에서 개별적으로 에칭을 통해 얻어질 수 있다. 더욱 바람직하게는 결정질 Si 웨이퍼 또는 결정질 Si 파우더로부터 금속을 이용한 화학 에칭(metal-assisted chemical etching)을 통해 얻을 수 있다.
- [0038] 그 다음으로, 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션(liquid suspension)에 담그어 Si 나노와이어가 서스펜션 용액에 섞이는 단계를 거친다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 액체 서스펜션은 알콜계 서스펜션인 것이 바람직하다. 알콜계 서스펜션은 예컨대 에틸알콜, 바람직하게는 99.9% 에틸알콜 등의 알콜계 성분을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 상온에서 서스펜션 용액에 Si 나노와이어를 담가서 Si 나노와이어를 포함한 서스펜션 용액을 제조할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 상에 상기 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계는, 바람직하기로는 드롭핑(dropping) 방법에 의해 이루어질 수 있다.
- [0040] 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 상에 상기 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계는, 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 위에 원하는 양만큼 상기 Si 나노와이어를 도입하는 과정이다.
- [0041] 이렇게 하여 상기 Ni 박막이 코팅된 기관 위에 원하는 양만큼 상기 Si 나노와이어가 제공된 후 CVD 반응기 안으로 로드(load)하는 단계를 거친다. 이 과정에서 집전체(Current Collector) 기관에 필요한 원하는 양만큼의 Si 나노와이어가 제공되고 $NiSi_x$ 나노와이어 성장을 위해 CVD 반응기 안으로 로드(load)된다.
- [0042] 본 발명에 따르면, 그 다음으로는 상기 CVD 반응기에서 H_2 및 SiH_4 를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 $NiSi_x$ 나노와이어를 성장시키는 단계를 거친다.
- [0043] 이 과정에서는 바람직한 구현예로서는 상기 CVD 반응기에 예컨대 40~60mTorr 압력에서 H_2 를 350~450sccm의 속도로, 그리고 SiH_4 를 0.5~1.5sccm의 속도로 유입시킬 수 있다. 이렇게 H_2 및 SiH_4 를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 $NiSi_x$ 나노와이어를 성장시킬 때, 바람직하게는 약 300~500°C의 온도 및 약 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr의 압력에서 수행할 수 있다.
- [0044] 상기와 같은 제조과정을 거치면 $NiSi_x$ 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체가 제조될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따라 Si 나노와이어를 제공한 이후 성장된 $NiSi_x$ 나노와이어는 전류 수집기 상에서 Si 나노와이어를 임베딩(embedding)시키고 묶어주게 되고(tying), 또 $NiSi_x$ 나노와이어는 탄성 바인더(elastic binder)로서 역할을 하면서 Li과의 합금화(alloying) 및 역합금화(de-alloying)시 Si 나노와이어의 부피 변화를 쉽게 수용할

수 있는 기능을 발휘할 수 있게 되는 것이다.

- [0046] 본 발명에 따르면, 상기와 같이 본 발명에 따라 제조된 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 이용하여 리튬 이차 전지용 애노드를 제조할 수 있다.
- [0047] 따라서 본 발명은 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드를 포함한다.
- [0048] 이러한 본 발명에 따른 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드는, 기판; 상기 기판 상에 증착된 Ni 박막; 상기 Ni 박막 상에 증착된 Si 나노와이어; 및 상기 Ni 박막 상에 증착되어 있으며 상기 Si 나노와이어를 임베딩(embedding)하도록 배열한 NiSi_x 나노와이어를 포함한다.
- [0049] 본 발명에 따른 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체는 도 1에서 하나의 구현예로서 나타내었다. 도 1의 (a), (b)에서 도시한 바와 같이 리튬화가 일어나기 이전에 기판(110) 상의 Ni 박막(120) 상에 Si 나노와이어(130)는 SiNi_x 나노와이어(140)에 임베디드 되어 있고, 리튬화가 일어난 이후에는 탄성 NiSi_x 나노와이어가 계속하여 Si 나노와이어를 지지하고 있으며, 이에 의해 전류 수집기 상에서 전기적 접촉성 및 부착성 모두를 제공하게 된다.
- [0050] 도 1의 (a)와 (b)는 본 발명에 따른 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 서로 다른 변형된 형태를 보여주는 것이다.
- [0051] 도 1의 (a)는 본 발명에 다른 제조된 SiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체의 일례로서, 리튬화가 일어나기 이전에 Si 나노와이어는 SiNi_x 나노와이어에 임베디드 되어 있는 상태이다.
- [0052] 도 1의 (b)는 상기 도 1의 (a)에 대해 리튬화가 일어난 이후의 변형된 형태를 보여준다. 여기서는 리튬화 이후에도 탄성 NiSi_x 나노와이어가 계속하여 임베디드된 상태를 유지하면서 Si 나노와이어를 지지하고 있으며, 이에 의해 전류 수집기 상에 전기적 접촉성 및 부착성을 모두 제공하고 있음을 보여주고 있다.
- [0053] 도 1에서 보면, 기판(110) 상에 Ni 필름을 증착하여 Ni 박막(120)을 형성하고 SiH_4 유동 하에서 Si 나노와이어(130)에 임베디드되어 성장된 NiSi_x 나노와이어(140)가 랜덤하게 배열된 모습의 단면 형태를 보여주는 것이다. 여기서는 기판(110) 위에 NiSi_x 나노와이어(140)가 성장되어 배열된 모습을 보여주는데, 기판 위에 증착되었던 Ni 박막(120)필름으로부터 성장되었다. 이 경우 CVD 반응기에서 SiH_4 의 유동 하에서 NiSi_x 나노와이어(140)가 성장된다. NiSi_x 나노와이어(140)는 기판(110)의 평면에 대해 랜덤한 각도로 성장됨을 나타내며, 또한 평면에 수직하지도 않음을 나타낸다. 이는 이미 Ni 박막(120) 필름 상에 배치되어 있던 Si 나노와이어(130) 위로 NiSi_x 나노와이어(140)가 성장함을 의미한다. 이에 의해 도 1에서와 같이 NiSi_x 나노와이어(140)가 Si 나노와이어(130)를 임베딩하게 되는 것이다.
- [0054] 도 2는 Si 나노와이어가 Ni 코팅된 기판 상에서 NiSi_x 나노와이어에 의해 임베디드되기 이전 상태의 모습을 개략적으로 보여주는 단면 구조도(a)와 그 평면도(b)이다.
- [0055] 도 2에서 Si 나노와이어(110)가 Ni 코팅된 기판 상에서 형성되고 여기에 NiSi_x 나노와이어를 성장시키면 도 1과 같은 구조가 형성된다.
- [0056] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 개략적으로 보여주는 단면 개략도(a)와 그 평면도(b)이다. 여기서는 기판 (110) 상에서 NiSi_x 나노와이어(140)가 Si 나노와이어(130)를 임베딩하는 것을 더욱 확실하게 볼 수 있다. Ni 코팅된 기판 상에 Si 나노와이어(130)의 증착 이후에 NiSi_x 나노와이어(140)가 랜덤하게 성장된 상태를 보여준다. NiSi_x 나노와이어(140)는 길이가 길고 플렉서블하기 때문에 Si 나노와이어(130)에 대해 일종의 탄성 접촉을 제공할 수 있고, 리튬 이차 전지의 작동 동안 Li과 합금시 Si 나노와이어의 부피 팽창을 견뎌낼 수 있는 구조를 갖는 것이다.
- [0057] 상기한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 Si 나노와이어는 250회의 충전-방전 사이클 이후에도 원래의 용량의 약 75%를 유지하는 훌륭한 성능을 나타내고, 또한 NiSi_x 나노와이어가 플렉서블하게 Si 나노와이어를 임베딩하고 있어서 Si 나노와이어가 Li과의 합금화에 의해 팽창할 때나 배터리 사용시 수축할 때 나타나는 나노와

어가 전류 수집기로부터 연결이 끊어지는 문제점을 해결할 수 있게 된다.

- [0058] 이하 본 발명을 하나의 실시예로서 상세하게 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 본 실시예는 모든 가능한 실시예들에 대한 포괄적인 개요는 아니며, 모든 엘리먼트들 중 핵심 엘리먼트를 식별하거나, 모든 실시예의 범위를 커버하고자 할 의도도 아니다. 상세한 설명에 대한 구현예로서 간략화된 형태에 대해 하나 실시예에 의한 개념을 제공하기 위함이다.
- [0060] 실시예
- [0061] NiSi_x 나노와이어에 임베디드된 Si 나노와이어 구조체는 도 4에 제시한 바와 같은 순서를 도시한 공정 개략도에 의해 제조된다.
- [0062] 각 공정별 단계는 기판을 준비하는 단계(410); 기판 상에 Ni 박막을 증착시키는 단계(420); 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계(430); 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션에 담그어 Si 나노와이어가 용액에 섞이는 단계(440); Ni 박막이 코팅된 기판 상에 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계(450); Ni 박막이 코팅된 기판 위에 원하는 양만큼 상기 Si 나노와이어가 제공된 후 CVD 반응기 안으로 로드(load)하는 단계(460); CVD 반응기에서 H₂ 및 SiH₄를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 NiSi_x 나노와이어를 성장시키는 단계(470)로 진행되었다.
- [0063] 먼저, 기판을 준비하는 단계(410)에서 기판을 준비한다. 기판은 SUS 기판을 이용하여 애노드의 전류 수집기(current collector)의 역할을 하도록 한다.
- [0064] 기판 상에 Ni 박막을 증착시키는 단계(420)에서는 기판 상에 Ni 박막을 증착시킨다. Ni 박막의 두께는 200nm 이하였다.
- [0065] 에칭 공정에 의해 Si 나노와이어를 얻는 단계(430)에서는 에칭 공정을 통해 Si 나노와이어를 얻는다. Si 나노와이어는 결정질 Si 웨이퍼에서 개별적으로 금속을 이용한 화학 에칭(metal-assisted chemical etching)을 통해 얻는 방법을 이용하였다.
- [0066] 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션(liquid suspension)에 담그어 Si 나노와이어가 용액에 섞이는 단계(440)에서는, 에칭 이후 얻어진 Si 나노와이어를 액체 서스펜션(liquid suspension)에 담그어 Si 나노와이어가 용액(액체 서스펜션)에 섞이도록 한다. 액체 서스펜션은 알콜계 서스펜션을 사용하였다. Si 나노와이어를 알콜계 액체 서스펜션 용액(99.9% 에틸알콜)에 담그면 와이어들이 용액 속에 섞이게 된다. 이러한 용액을 이후 단계에서 기판에 떨어뜨리면 기판에 와이어들만 남게 되고 용액은 증발하게 되어 기판 위에는 랜덤하게 와이어들이 분포하게 된다.
- [0067] Ni 박막이 코팅된 기판 상에 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하는 단계(450)에서는, Ni 박막이 코팅된 기판 상에 준비된 Si 나노와이어를 포함한 용액을 제공하게 된다. 그 제공 방법은 드롭핑(dropping) 방법에 의해 이루어진다. 드롭핑 방법을 수행하기 위해 스포이드를 이용하였다. 제공된 Si 나노와이어는 랜덤하게 배치되게 된다. 이미 위에서 설명한 것처럼 Si 나노와이어를 액체 서스펜션 용액에 담가서 와이어가 용액 속에서 섞이게 한 후, 용액을 기판에 드롭핑에 의해 떨어뜨리면 기판에 Si 나노와이어만 랜덤하게 분포하게 되고 용액은 증발된다.
- [0068] Ni 박막이 코팅된 기판 위에 원하는 양만큼 상기 Si 나노와이어가 제공된 후 CVD 반응기 안으로 로드(load)하는 단계(460)에서는, Ni 박막이 코팅된 기판 위에 Si 나노와이어를 원하는 양만큼 기판 상에 제공하여 증착시킨 이후 CVD 반응기 안으로 로드한다. CVD 반응기의 종류에는 특별한 제한이 없으므로 통상의 것을 사용한다.
- [0069] CVD 반응기에서 H₂ 및 SiH₄를 유입시키면서 CVD 공정을 수행하여 NiSi_x 나노와이어를 성장시키는 단계(470)에서는 CVD 반응기에 50mTorr 압력에서 H₂를 400sccm의 속도로 그리고 SiH₄를 1sccm의 속도로 유입시킨다. 여기서, CVD 공정을 수행하여 NiSi_x 나노와이어를 성장시키는 단계는 약 400℃의 온도 및 약 10⁻⁶Torr의 압력에서 수행되었다. CVD 공정을 이용하여 NiSi_x 나노와이어를 랜덤하게 성장시키게 되고, 이러한 NiSi_x 나노와이어는 Si 나노와이어를 임베딩시키게 된다. CVD 공정이 종료되고 온도가 50℃ 미만으로 떨어진 이후, 샘플은 CVD 반응기로부터

터 언로드되고 리튬 이차 전지용 애노드로 사용된다.

[0070] 상기 공정에서는 슬러리를 이용하는 대신, Ni 코팅된 전류 수집기(current collector) 상에 에칭된 Si 나노와이어의 증착 이후 니켈 실리사이드(NiSi_x)를 성장시켰다. Si 나노와이어를 제공한 이후 성장된 NiSi_x 나노와이어는 전류 수집기 상에서 Si 나노와이어에 임베딩시켜서 묶는 형태로 제조되었고, NiSi_x 나노와이어는 탄성 바인더로서 역할을 하는 구조로 제조되었다.

[0071] 실험예

[0072] 상기 실시예에서 제조된 NiSi_x 나노와이어가 임베디드된 Si 나노와이어 구조체를 포함하는 애노드에 대하여 리튬 이차 전지에 적용했을 경우에 나타나는 성능 실험을 진행하였다.

[0073] 실험은 다양한 전기화학적 테스트를 위해 반전지(half-cell) 배열체를 이용하였고, 일편에는 애노드 전극을 그리고 대향 전극으로 순수한 금속성 Li를 이용하였다. 이와 같이 준비된 반전지에 대해 용량 테스트 및 안정성 테스트가 Ar 가스가 채워진 글로브 박스에서 준비되었다(습도 및 산소 함유량이 1.0ppm 미만임). 이러한 전지는 14mm 지름을 가진 두 개의 원통형 스테인리스강 전극 및 PTFE 스웨이지지록(swagelock) 부품을 이용하여 제작되었다.

[0074] 리튬 이차 전지의 전해질은 에틸렌 카르보네이트(EC) 및 디에틸 카르보네이트(DEC)의 각각 3:7(vol%) 혼합물에 1.15 M LiPF₆ 용액이 전해질로 이용되었다.

[0075] 전극의 전기화학적 거동(behavior)이 다양한 충전-방전 속도로 배터리 테스터 시스템(BioLogic VSP)에 의해 관찰되었다. 정전압(galvanostatic) 사이클링(도 5에서와 같은 수명 평가에 대해)이 Li/Li+에 대해 2.0 내지 0V의 전압 윈도우에서 수행되었다.

[0076] 그 결과 얻어진 에이징 커브는 도 5에 도시하였다.

[0077] 도 5에서와 같이 상기 실시예에 따른 Si 나노와이어는 250회의 충전-방전 사이클 이후에도 원래의 용량의 약 75%를 유지함을 확인하였다.

[0078] 비교예

[0079] 비교를 위하여, 일반적인 방법으로 제조된 전극의 충전 사이클 용량을 도 6에 나타내었다. 이러한 기존의 전극은 실리콘 파우더 (100nm 사이즈) (60 wt%)와 바인더 (PVDF, 20wt%) 그리고 Carbon black(20wt%)를 포함하여 제작한 음극으로서, 첫 cycle 이후 일어나는 부피 팽창을 견디지 못하고 급격하게 용량이 감소하는 결과를 나타내었다.

[0080] 상기 실시예에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다

산업상 이용가능성

[0081] 본 발명은 리튬 이차 전지의 애노드에 적용될 수 있는 기술로서 애노드의 Si 나노와이어의 개선 구조로 적용될 수 있다.

부호의 설명

[0082] 110 - 기관

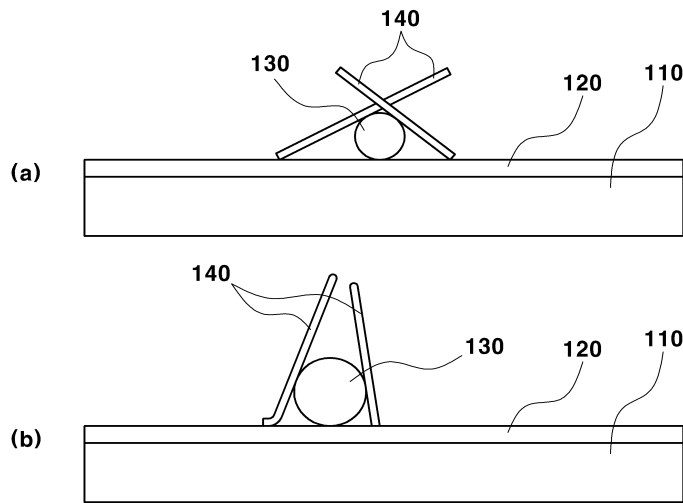
120 - Ni 박막

130 - Si 나노와이어

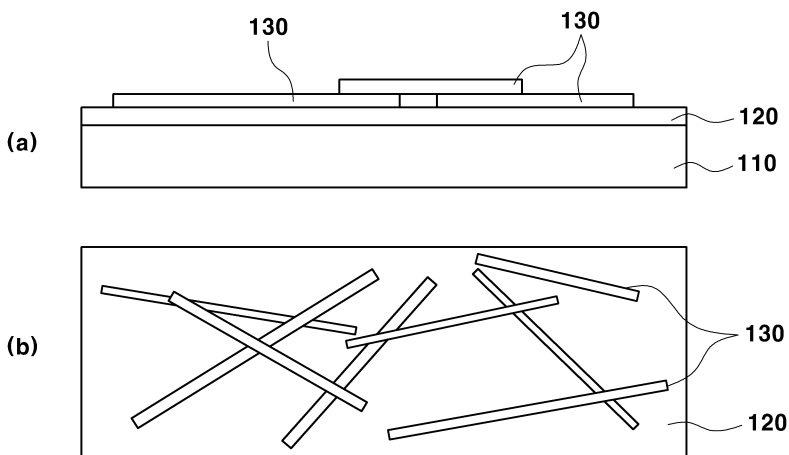
140 - NiSi_x 나노와이어

도면

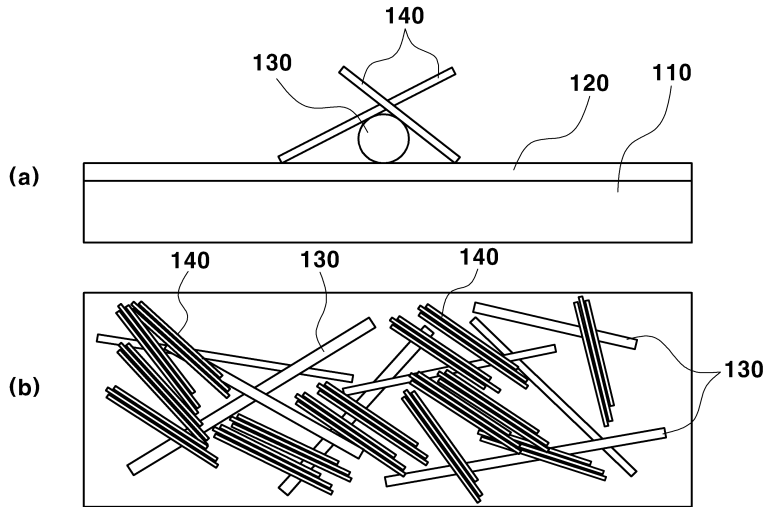
도면1



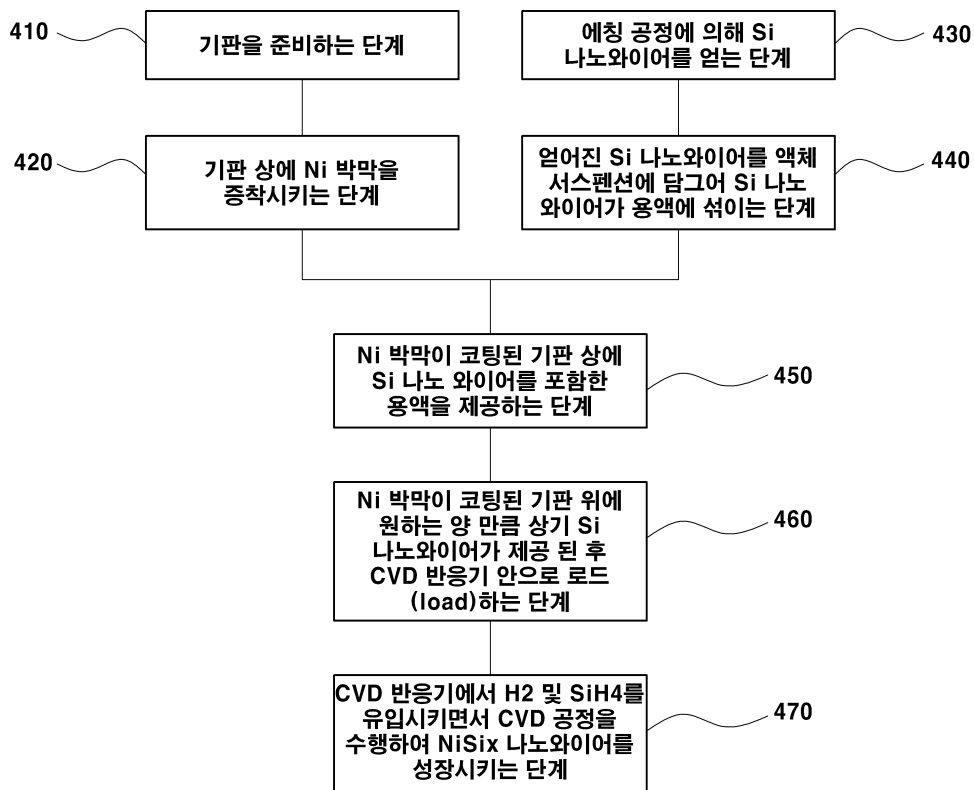
도면2



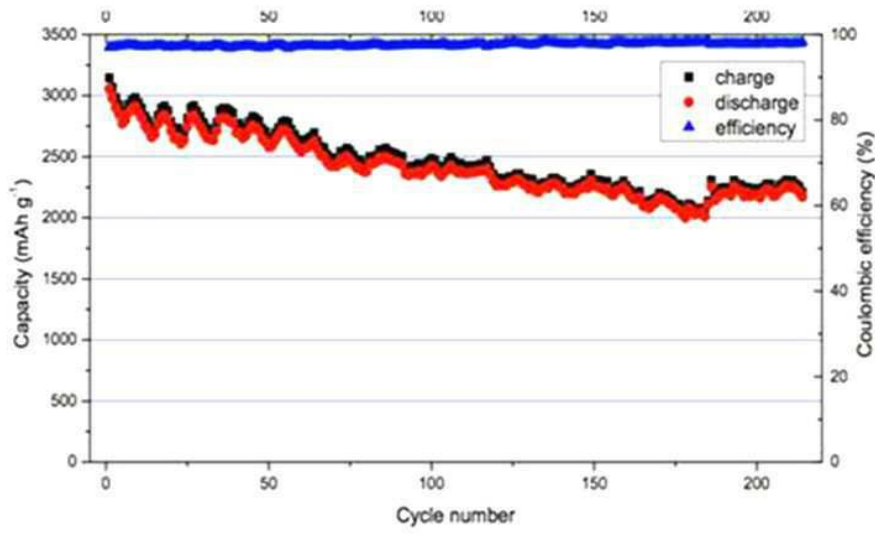
도면3



도면4



도면5



도면6

