



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 10/40 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월16일 10-0669677 2007년01월10일
-----------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2000-0032100 2000년06월12일 2005년04월13일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0111528 2001년12월19일
----------------------------------	-----------------------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 조운상
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 주경희
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 김병수
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 정광옥
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 오정민
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 박병우
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 손헌준
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 강탁
 서울특별시관악구신림동산56-1서울대학교

 조재필
 충청남도천안시성성동508번지

 박영신
 경기도용인시기홍읍농서리산14-1

 오주열
 경기도용인시기홍읍농서리산14-1

(74) 대리인 리엔목특허법인
 조혁근
 이해영

심사관 : 조준배

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 고체 전해질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고체 전해질 및 그 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 리튬 포스페이트계 분말을 소성하고, 이를 성형 및 가압하여 리튬 포스페이트계 타겟을 형성하는 단계; 질소 가스 분위기 하에서 상기 리튬 포스페이트계 타겟을 스퍼터링하여 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 전해질 막을 형성하는 단계; 및 상기 전해질막내에 불순물을 이온 주입(ion implantation)하는 단계를 포함한다. 본 발명의 고체 전해질은 전기화학적으로 안정하며, 질소, 산소 등의 불순물을 이온 주입함으로써 이온 전도도 특성이 향상된다. 따라서, 이 고체 전해질을 이용하면 리튬 2차전지의 구동속도를 빠르게 할 수 있고 성능을 개선시킬 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

리튬 포스페이트계 분말을 소성하고, 이를 성형 및 가압하여 리튬 포스페이트계 타겟을 형성하는 단계;

질소 가스 분위기하에서 상기 리튬 포스페이트계 타겟을 스퍼터링하여 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 전해질막을 형성하는 단계; 및

상기 전해질막내에 불순물인 질소(N)을 이온 주입(ion implantation)하는 단계를 포함하고,

상기 불순물 이온 주입 후, 40 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 리튬 포스페이트계 분말이 Li_3PO_4 분말이고,

리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 전해질막이 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (여기에서, x는 2.5~3.2이고, y는 2.3~3.8이고, z은 0.1~1.2 임)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 이온 주입 단계에서, 조사에너지는 50~100 keV 범위이고, 이온 조사량은 $0.5 \sim 3 \times 10^{17}$ ions/cm²의 범위인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조방법.

청구항 6.

제1항, 제4항 또는 제5항중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 제조된 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 전해질에서 z의 범위가 0.1~1.2가 되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 불순물인 질소의 함량은 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) 전해질을 기준으로 하여 1 내지 6 at.%인 것을 특징으로 하는 고체 전해질의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 이온 주입(ion implantation)을 이용하여 화학적 안정성이 우수한 2차전지의 고체 전해질의 이온 전도도 특성을 개선시킬 수 있는 전해질의 제조방법과 이 방법에 따라 제조된 고체 전해질에 관한 것이다.

최근 들어 반도체 산업이 발달되고 집적도가 향상됨으로써 전자기기들이 점차 소형화 및 경량화되고 있다. 따라서, 이에 요구되는 전류와 전력의 수준이 크게 낮아지는 추세이다. 이러한 추세에 발맞추어 고상전지의 실용화가 가능해졌고, 이를 위해서 리튬 2차 전지에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. 리튬 2차 전지는 리튬의 낮은 전극 전위로 인하여 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있고, 이온 전도도 특성이 우수한 리튬 이온 전도체의 존재로 고체 전해질로 사용 가능하다는 잇점을 갖고 있다.

한편, 박막전지는 전지 구성 성분들이 박막 형태 예를 들어, 두께 1 μm 정도로 제조되므로 여러가지 잇점을 갖고 있다. 즉, 박막을 증착하여 캐소드 근처에 애노드를 배치하므로 전류밀도가 높고, 전지 효율 특성이 우수하고 반응물질의 함량을 매우 줄일 수 있게 된다. 이와 같이 반응물질의 함량을 줄일 수 있게 되는 것은 박막층에서는 이온간의 이동거리가 줄어들게 되어 이온의 이동이 보다 용이해지고 빨라지기 때문이다.

박막 전지는 기본적으로 캐소드, 전해질 및 애노드가 박막 형태로 순차적으로 적층된 구조를 갖고 있다. 이러한 박막 전지의 성능은 전해질의 특성에 따라 매우 달라진다. 리튬 2차전지에 사용하기 위해서는 전해질은 리튬 이온 이동도가 높고 리튬 이온과 접촉하여 화학적으로 안정해야 한다.

이 때 상기 전해질로는 고체 전해질을 사용하며, 따라서 액체 전해질을 사용하는 경우에 발생하는 문제점 즉, 저온 결빙, 고온 증발 등의 문제점이 미연에 방지되며, 액체 전해질의 누액에 따른 기기의 오염 등의 문제점이 해결된다. 그러나, 고체 전해질은 액체 전해질에 비하여 상대적으로 전도도가 낮아 전지의 저항을 크게 하는 문제점이 있다.

상기 고체 전해질로는 유리질계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 등이 사용된다. 그중에서 유리질계 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질에 비하여 대기중의 안정성과 장비 부식면에서 유리하다. 특히 유리질계 고체 전해질중 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드(lithium phosphorous oxynitride) 전해질은 화학적인 안정성이 우수하고, 이온전도도가 $2(\pm 1) \times 10^{-6}$ S/cm 정도를 나타낸다(미국 특허 제5,338,625호, 미국 특허 제5,455,126호, 미국 특허 제5,512,147호, 미국 특허

제5,567,210호 및 미국 특허 제5,597,660호). 이러한 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 전해질은 질소 가스 분위기하에서 Li_3PO_4 타겟을 스퍼터링하여 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드막을 증착함으로써 제조된다. 이 방법에 따라 제조된 전해질은 그 안에 함유된 질소의 함량이 증가됨에 따라 이온전도도가 향상되는 경향을 보인다. 따라서, 전해질에 포함되는 질소의 함량을 높이기 위하여 많은 시도가 계속되었지만, 상기한 바와 같이 반응성 스퍼터링 방법으로는 질소의 함량을 6 at.% (atomic percent)를 초과하는 범위로 증가시키는 것이 불가능하였다. 즉, 이러한 종래의 증착방법에 의하여 형성된 고체 전해질은 액체 전해질에 비하여 뒤떨어지는 고체 전해질의 이온전도도에 대한 한계가 문제가 되고 있다.

상술한 문제점을 해결하기 위하여 상기 Li_3PO_4 타겟에 다른 네트워크 전구체 글래스(network former glass)를 혼합하여 리튬 이온의 이동도를 보다 증가시키고자 하였으나, 이 방법으로도 이온전도도 향상 정도가 미미하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 화학적 안정성이 우수한 고체 전해질의 이온전도도를 개선시킬 수 있는 고체 전해질의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 제조방법에 따라 형성되어 이온전도도가 개선되어 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 고체 전해질을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 리튬 포스페이트계 분말을 소성하고, 이를 성형 및 가압하여 리튬 포스페이트계 타겟을 형성하는 단계;

질소 가스 분위기하에서 상기 리튬 포스페이트계 타겟을 스퍼터링하여 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드 전해질막을 형성하는 단계; 및

상기 전해질막내에 불순물을 이온 주입(ion implantation)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

상기 불순물의 이온 주입후, 40 내지 200℃에서 열처리하는 과정을 더 포함하기도 한다. 그리고 상기 이온 주입 단계에서, 조사에너지는 50~100 keV 범위이고, 이온 조사량은 $0.5\sim 3\times 10^{17}$ ions/cm²의 범위인 것이 불순물 이온 주입 효과를 높일 수 있어서 바람직하다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 방법에 따라 제조되어 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 전해질에서 z의 범위가 0.1~1.2인 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명은 고체 전해질 예를 들어, 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) 전해질(여기에서, x는 2.5~3.2이고, y는 2.3~3.8이고, z는 0.1~0.8)에 불순물을 이온 주입(ion implantation)하여 상기 전해질의 이온전도도 특성을 향상시키는 데 그 특징이 있다. 상기 불순물로는 질소(N), 산소(O), 황(S), 아르곤(Ar) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하며, 이 불순물의 함량은 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) 전해질을 기준으로 하여 1 내지 6 at.%인 것이 바람직하다. 만약 불순물의 함량이 1 at.% 미만인 경우에는 이온 주입 효과가 미약하고, 6 at.%를 초과하는 경우에는 이온 주입 공정중 열충격에 의한 셀의 손상이 크므로 바람직하지 못하다.

상기 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드는 무정형인 것이 바람직하다. 그 이유는 무정형 전해질인 경우가 리튬 이온 전도도가 결정상의 전해질인 경우에 비하여 매우 커서 전해질로서 보다 적합하다.

본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 리튬 포스페이트계 분말을 소성하고, 이를 성형 및 가압하여 원판 모양의 리튬 포스페이트계 타겟을 형성한다. 본 발명에서는 리튬 포스페이트계 분말로서 Li_3PO_4 분말을 이용하며, 이를 소성하는 온도는 700 내지 900℃에서 실시한다.

이어서, 질소 가스 약 10 mTorr, 유량 약 10sccm, rf power 약 100W 분위기하에서 상기 리튬 포스페이트계 타겟을 스퍼터링하여 리튬 포스포르스 옥시나이트라이드($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) 전해질(여기에서, x는 2.5~3.2이고, y는 2.3~3.8이고, z은 0.1~0.8이고, 특히 바람직하게는 x는 2.9이고, y는 3.3이고, z은 0.46임)막을 증착시킨다.

그 후, 도 2의 이온 주입기를 이용하여 상기 리튬 포스포르스 옥시나이트라이드($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) 전해질막내에 불순물을 이온 주입(implantation)한다. 도 2에서, 참조번호 (4)는 가스 소스를 나타내며, (6)은 펌프를 나타내며, (7)은 질량분석(Mass analysis) 영역을 나타내며, (8)은 웨이퍼 로딩 영역(Wafer loading zone)을 나타내며, (9)는 정전반사판(Electrostatic Deflection Plates)을 나타낸다.

이온 주입시 작업 진공은 2×10^{-5} 내지 5×10^{-5} Torr로 하여 질소 이온(nitrogen ion)을 조사에너지 50 내지 100 keV로 표적 회전하여 이온 주입을 행하며, 이 때 타겟의 냉각이 충분히 이뤄지도록 한다. 이온 주입하는 과정에서 전류 밀도는 $3 \sim 4 \times 9.26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 하였으며, 이온 조사 량에 따라 조사 시간을 4~20분 정도로 하여 주입된 불순물의 양을 조절한다. 이 때 이온 조사 량은 트림 계산법(Trim calculation)에 의해 얻어지며, 각 이온 조사 량은 $0.5 \sim 3 \times 10^{17}$ ions/ cm^2 로 한다.

상기한 바와 같이, 불순물을 이온 주입한 이후에는 열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 여기에서 열처리온도는 40 내지 200°C이다. 만약 불순물 이온 주입후 열처리온도가 200°C를 초과하는 경우에는 질소 가스가 발생하고 40°C 미만인 경우에는 스트레스 완화가 미약하여 바람직하지 못하다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

Li_3PO_4 분말을 700°C에서 12시간동안 1차 소성하고, 900°C에서 12시간동안 2차 소성처리하였다. 이후, 상기 결과물을 성형 및 가압하여 지름이 2인치인 원판 형태의 Li_3PO_4 타겟을 만들었다.

그 후, 도 1에 도시된 바와 같이 유리기관(3)위에 하드마스크를 이용하여 차단전극(1)을 100W, Ar 분위기하에서 1000Å으로 증착하였다. 이 때 차단전극은 전해질과 전기화학적인 반응을 하지 않는 재료인 금(Au)으로 형성하였다.

그 후, 질소 가스 분위기, 80W 조건하에서 상기 Li_3PO_4 타겟을 스퍼터링하여 고체 전해질(2)막을 10,000Å으로 증착하였다. 이 때 프리-스퍼터(pre-sputter)는 1시간동안 실시하였고, 타겟과 기관간의 거리는 5cm로 조절하였다.

상기 고체 전해질(2)막의 상부에 하드마스크를 이용하여 도 1에 도시된 바와 같이 차단전극(1)을 100W, Ar 분위기하에서 금(Au)으로 1000Å 두께로 증착함으로써 셀을 완성하였다.

그리고 나서, 도 2에 도시된 바와 같은 이온 주입기를 이용하여 상기 셀에 질소를 이온 주입한다. 전류 밀도는 $3 \sim 4 \times 9.26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 작업 진공은 $2 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr, 이온 조사량은 1×10^{17} ions/ cm^2 의 조건 하에서 표적 회전하여 7분 30초 가량 이온 주입한 다음 40~200°C에서 열처리를 실시하였다. 이 때 질소의 함량은 2 at.%가 되도록 조절하였다. 상기 과정에 따라 제작된 셀의 면적은 2mm×2mm이며, 임피던스 분석기를 이용하여 두 개의 차단전극을 두고 교류를 가하여 얻어진 응답으로부터 고체 전해질의 이온전도도를 측정하였다.

실시예 2

셀에 이온 주입하는 질소의 함량이 4 at.%에 따라 조사 시간이 15분 정도인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

비교예

셀에 질소를 이온 주입하는 과정을 실시하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

상기 실시예 1-2 및 비교예에 따라 제조된 단위 전지에 있어서, 고체 전해질내에서의 질소의 총함량을 측정하였다.

측정 결과, 비교예의 경우는 질소의 함량이 최대 6 at.%인 데 반하여 실시예 1-2의 경우는 질소의 함량이 8~10 at.%로 증가하였다. 이와 같이 고체 전해질내의 질소 함량이 증가하면 전해질의 이온전도도 특성이 향상되었다.

또한, 상기 실시예 1 및 2와 비교예에 따라 제조된 셀에 있어서, 고체 전해질의 이온전도도 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	질소 함량(at.%)	이온전도도(S/cm)
실시예 1	2	$4.4(\pm 1.2) \times 10^{-6} \text{S/cm}$
실시예 2	4	$9.5(\pm 1.5) \times 10^{-6} \text{S/cm}$
비교예	0	$2.2(\pm 0.5) \times 10^{-6} \text{S/cm}$

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 고체 전해질에 질소를 이온 주입함으로써 그렇지 않은 경우에 비하여 저항이 매우 감소되어 이온전도도가 크게 개선된다는 것을 알 수 있었다. 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 고체 전해질에 질소를 이온 주입함으로써 그렇지 않은 경우에 비하여 저항이 매우 감소되어 이온전도도가 크게 개선된다는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 고체 전해질은 전기화학적으로 안정하며, 질소, 산소 등의 불순물을 이온 주입함으로써 이온 전도도 특성이 향상된다. 따라서, 이 고체 전해질을 이용하면 리튬 2차전지의 구동속도를 빠르게 할 수 있고 성능을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예들 및 비교예에 따라 제조된 고체 전해질(2)의 특성을 평가하기 위한 장치의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

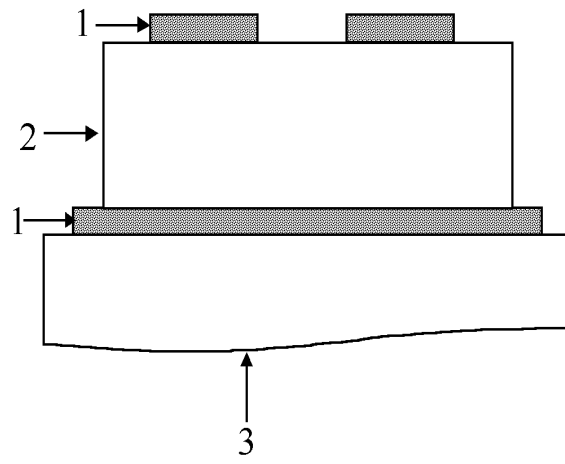
도 2는 본 발명의 실시예들 및 비교예에 따라 제조된 고체 전해질(2)의 특성을 향상시키기 위한 이온 주입기의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명>

- 1... 차단전극(blocking electrode) 2... 고체 전해질
- 3... 유리기관 4... 가스 소스
- 5... 기관 6... 펌프
- 7... 질량분석(Mass analysis)영역
- 8... 웨이퍼 로딩 영역(Wafer loading zone)
- 9... 정전반사판(Electrostatic Deflection Plates)

도면

도면1



도면2

