



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0035377
(43) 공개일자 2018년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/52 (2018.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
C23C 16/305 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0125365
(22) 출원일자 2016년09월29일
심사청구일자 2016년09월29일

(71) 출원인
가천대학교 산학협력단
경기도 성남시 수정구 성남대로 1342 (복정동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
허재현
경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 107동 1504호 (신봉동, LG신봉자이1차아파트)
김선국
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 전자정보대 516호 (서천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태선

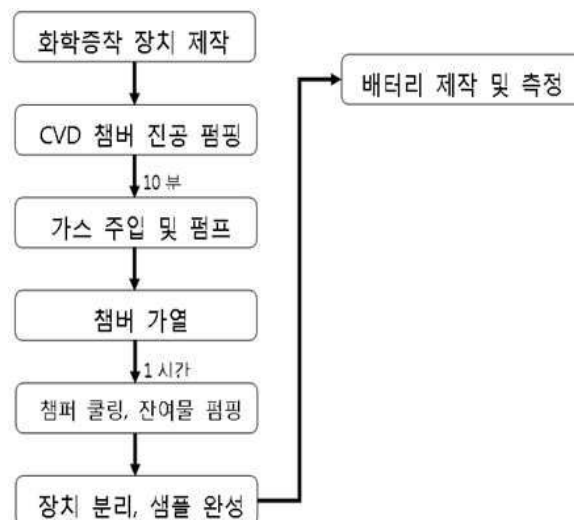
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 제조방법, 이에 의하여 제조된 리튬이온배터리 음극재 및 이를 포함하는 리튬이온배터리

(57) 요약

본 발명은 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 리튬이온배터리에 관한 것으로, 밀폐된 화학기상증착 챔버를 이용하여 벌크형의 전이금속 칼코겐 화합물을 합성하고, 이를 이용한 리튬이온배터리 음극재를 제조함으로써, 성능이 우수한 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 리튬이온배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

C23C 16/4401 (2013.01)

C23C 16/4402 (2013.01)

C23C 16/52 (2018.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0409 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

정철승

경기도 안산시 상록구 해양1로 11, 611동 1602호(사동, 안산고잔6차푸르지오)

유나

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 가설연구동

홍성인

경기도 남양주시 화도읍 비룡로158번길 38, 106동 401호(초록마을)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B0008333

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역혁신센터(RIC)조성사업

연구과제명 그린에너지 소재부품 기술 컨소시엄

기 여 율 1/1

주관기관 가천대학교 산학협력단

연구기간 2016.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서,
전이금속 칼코겐 화합물을 준비하는 단계;
상기 전이금속 칼코겐 화합물과 탄소를 혼합한 후, 밀링(milling)하여 복합체를 제조하는 단계;
상기 복합체와 인(P), 바인더를 용매하에서 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 및
상기 슬러리를 캐스팅(casting)한 후, 건조하는 단계를 포함하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 칼코겐 화합물을 준비하는 단계는
a) 기판을 준비하는 단계;
b) 화학기상증착 챔버에 상기 기판, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계;
c) 상기 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계; 및
d) 상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계를 포함하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 화학기상증착 챔버는 밀폐되어 있어, 상기 가스 주입 단계 내지 상기 가열 단계에서 상기 화학기상증착 챔버의 외부 압력보다 내부 압력이 높은 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 화학기상증착 챔버의 내부 압력은 1,000 Torr 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,
상기 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 각각 보트(boat) 형상의 용기 내에 담아서 상기 화학기상증착 챔버에 삽입하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 전이금속 소스부는 Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 소스를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 칼코겐 소스부는 S_2 , H_2S , SO_2 , Se_2 , H_2Se , SeO_2 , SeF_4 , Te_2 , H_2Te , TeO_3 , TeO_2 및 TeF_4 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 칼코겐 소스를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 기판은 Si, SiO_2 , Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al_2O_3 , $LiAlO_3$, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 금속호일, PEN(poly ethylene naphthalate) 및 PET(poly ethylene terephthalate) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 화학기상증착 챔버에 상기 기판, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계 후, 불순물을 제거하기 위해 진공 펌핑(pumping)하는 단계를 더 포함하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계; 및

상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계가 동시에 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 가스는 아르곤 가스, 수소 가스 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계는 상기 챔버 내부 온도를 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $1,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위가 되도록 수 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 13

제 2 항에 있어서,

상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계 후, 상기 화학기상증착 챔버를 쿨링(cooling)시키고, 잔여물을 제거하기 위해 진공 펌핑하는 단계를 더 포함하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서,

상기 화학기상증착 챔버는 양단에 외측에서 내측 길이 방향으로 갈수록 직경이 점점 감소하는 원뿔 형상의 함몰부를 형성하고, 상기 함몰부 원뿔의 침점에 기체가 출입할 수 있는 홀이 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 칼코겐 화합물과 탄소는 칼코겐 화합물 100 중량부당 탄소 43 내지 50 중량부의 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 제조된 슬러리는 복합체: 인(P): 바인더의 혼합비율이 70 중량% : 15 중량% : 15 중량%의 비율로 용매에서 혼합하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리 음극재의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 16 항의 어느 한 항에 방법에 의하여 제조된 리튬이온배터리 음극재를 이용한 리튬이온배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 제조방법, 이에 의하여 제조된 리튬이온배터리 음극재 및 이를 포함하는 리튬이온배터리에 관한 것으로, 밀폐된 화학기상증착 챔버를 이용하여 벌크형의 전이금속 칼코겐 화합물을 합성하고, 이를 이용하여 리튬이온배터리 음극재를 제조함으로써, 우수한 성능을 갖는 리튬이온배터리 음극재를 제조할 수 있는 제조방법, 및 이에 의하여 제조된 리튬이온배터리 음극재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차원 소재들은 기계적으로 단일 층 또는 수 층의 극초박막으로 쉽게 박리되는 특징을 가지고 있다. 그래파이트로부터 쉽게 박리되는 가장 친숙한 이차원 소재인 그래핀은 우수한 열적, 전기적 전도율, 전하 이동도, 분자적 장벽 특성 및 기계적 강도를 가지고 있다.

[0004] 그러나 상기 그래핀은 제로 밴드갭의 특성 때문에 반도체로 활용하기에 부적합하고, 밴드갭을 증가시키기 위해 도핑 또는 미세 구조 개질 등을 시도할 경우 이동도가 급격히 저하되는 등 우수한 반도체 특성을 얻는 데에 한

계가 있다.

- [0005] 이에 따라 새로운 이차원 반도체 소재로서 국내외 많은 연구 그룹들에 의해 MoS₂ 또는 WSe₂ 등의 전이금속 칼코겐 화합물 반도체에 대한 연구가 활발해지고 있다.
- [0006] 칼코겐(Chalcogen)은 산소족 원소와 같다. 즉, 산소(O), 황(S), 셀렌(Se), 텔루르(Te) 및 폴로늄(Po) 5원소의 총칭이다. 좁은 의미에서는 황, 셀렌 및 텔루르의 3원소만을 가리키는 경우도 있고, 이들은 황족 원소라 부르기도 한다. 또한, 전이금속(Transition Metal) 또는 전이원소(Transition Element)는 주기율표의 3족 에서 12족 원소를 모두 포함한다.
- [0007] 전이금속 칼코겐 화합물(Transition Metal Dichalcogenides, TMD)은 이차원구조를 이룬다. 전이금속 칼코겐 화합물과 같은 이차원 소재는 한 층 내에서의 원자들 간에는 공유결합으로 매우 강한 결합력을 가지고 있고, 그 층들은 서로 약하게 결합하고 있어 층층이 적층되어 있는 형태로 존재한다.
- [0008] 전이금속 칼코겐 화합물은 전기이동도가 200 cm²/Vs 정도로 높고, 온-오프비(on-off ratio)가 10⁸ 로 매우 우수한 물질이다. 또한, 전이금속 칼코겐 화합물은 유연한 특성을 갖고 있어, 유연한 박막 트랜지스터, 플렉서블(flexible) 디스플레이를 구현하기 위한 채널층 등으로 사용하기에 적합한 이점을 갖고 있다.
- [0009] 이러한 이차원 전이금속 칼코겐 화합물을 제조하는 방법으로는 크게 박리방법 및 증착방법이 이용되고 있다. 박리방법은 단결정 덩어리로부터 단층 또는 다층 이차원 소재를 기계적 또는 화학적으로 박리하여 사용하는 방법이다. 자연석 등의 단결정으로부터 결정성이 유지된 전이금속 칼코겐 화합물 층들을 박리해내는 상기 박리방법과는 달리, 증착방법은 기판 상에 전이금속 칼코겐 화합물을 합성하는 방법을 말한다.
- [0010] 기판 상에 대면적으로 균일한 막을 형성하는 증착방법으로는 화학기상증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 또는 원자층증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 방법 등이 이용되고 있다. 그러나 PECVD 또는 ALD를 이용하여 전이금속 칼코겐 화합물을 합성하면, 전이금속 칼코겐 화합물이 박막 형태로 합성되기 때문에 벌크(Bulk) 형태로 합성하는 데에는 적합하지 않을 수 있다.
- [0011] 또한, 종래의 화학기상증착 방법은 장치는 증착 속도가 느리기 때문에 두께 3 μm 이하의 박막을 증착하는 데 주로 사용하였고, 그 이상의 두께를 갖는 후막을 증착하기 위해서는 챔버 내의 원료물질의 농도를 상당히 증가시켜야 한다. 그러나, 챔버 내로 고농도의 원료물질을 주입하게 되면 원료물질이 챔버 전체로 퍼져 챔버 내벽 등 구조물에 증착하는 현상이 일어나 오염 입자가 발생하는 문제점이 있다.
- [0012] 전이금속 칼코겐 화합물을 벌크(Bulk) 형태로 합성하는 방법으로는 화학기상전사(Chemical Vapor Transfer, CVT) 또는 직접기상전사(Directly Vapor Transfer, DVT)와 같은 전사방법이 있다.
- [0013] 전사방법은 이차원 전이금속 칼코겐 화합물 파우더를 고 진공장치에서 높은 온도(1,200 ℃ 이상)로 수 주일 동안 기판 상에 전사하여 벌크형 전이금속 칼코겐 화합물을 합성하는 것이고, 이렇게 제조된 벌크형 전이금속 칼코겐 화합물은 고가의 가격으로 해외에서 판매되고 있다. 그러나 벌크형 전이금속 칼코겐 화합물은 제조기간이 길고 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 단시간 내에 벌크형의 전이금속 칼코겐 화합물을 형성하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 형성된 전이금속 칼코겐 화합물을 이용하여 성능이 우수한 리튬이온배터리 음극재 및 이에 의하여 제조된 리튬이온배터리를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 전이금속 칼코겐 화합물을 준비하는 단계; 상기 전이금속 칼코겐 화합물과 탄소를 혼합한 후, 밀링(milling)하여 복합체를 제조하는 단계; 상기 복합

체와 인(P), 바인더를 용매하에서 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 슬러리를 캐스팅(casting)한 후, 건조하는 단계를 포함한다.

- [0019] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 칼코겐 화합물을 준비하는 단계는 a)기판을 준비하는 단계; b) 화학기상증착 챔버에 상기 기판, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계; c)상기 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계; 및 d)상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계를 포함한다.
- [0020] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 화학기상증착 챔버는 밀폐되어 있어, 상기 가스 주입 단계 내지 상기 가열 단계에서 상기 챔버의 외부보다 내부 압력이 높은 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 상기 화학기상증착 챔버의 내부 압력은 가스 주입 단계 또는 가열 단계 후, 1,000 Torr 이상일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 각각 보트(boat) 형상의 용기 내에 담아서 상기 화학기상증착 챔버에 삽입할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 소스부는 Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 소스를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 칼코겐 소스부는 S₂, H₂S, SO₂, Se₂, H₂Se, SeO₂, SeF₄, Te₂, H₂Te, TeO₃, TeO₂ 및 TeF₄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 칼코겐 소스를 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 기판은 Si, SiO₂, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al₂O₃, LiAlO₃, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 금속호일, PEN(poly ethylene naphthalate) 및 PET(poly ethylene terephthalate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 화학기상증착 챔버에 상기 기판, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계 후, 불순물을 제거하기 위해 진공 펌핑(pumping)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계; 및 상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계가 동시에 이루어질 수 있다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 가스는 아르곤 가스, 수소 가스 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계는 상기 챔버 내부 온도를 700 °C 내지 1,100 °C 범위가 되도록 60 분 동안 이루어질 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계 후, 상기 화학기상증착 챔버를 쿨링(cooling)시키고, 잔여물을 제거하기 위해 진공 펌핑하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 화학기상증착 챔버는 양단에 외측에서 내측 길이 방향으로 갈수록 직경이 점점 감소하는 원뿔 형상의 함몰부를 형성하고, 상기 함몰부 원뿔의 첨점에 기체가 출입할 수 있는 홀이 형성되는 형상일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 칼코겐 화합물과 탄소는 칼코겐 화합물 100 중량부당 탄소 43 내지 50 중량부의 비율로 혼합할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 있어서, 상기 제조된 슬러리는 복합체: 인(P): 바인더의 혼합비율이 70 중량% : 15 중량% : 15 중량%의 비율로 용매하에서 혼합할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 의하여 성능이 우수한 리튬이온배터리 음극재를 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 실시예에 따르면 통발 형상의 화학기상증착 챔버를 이용하여 단시간 내에 전이금속 칼코겐 화합물을 기판 상에 벌크형으로 형성할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 상기 형성된 전이금속 칼코겐 화합물을 이용하여 성능이 우수한 리튬이온배터리 음극재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버를 개략적으로 나타내는 사시도이다.
- 도 2a는 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버의 내부를 나타내는 사시도이고, 도 2b는 도 2a의 A-A선을 절개하여 바라본 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법의 순서도이다.
- 도 4는 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 의하여 제조되는 전이금속 칼코겐 화합물의 형성과정을 나타내는 사시도이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 의하여 제조된 벌크형 전이금속 칼코겐 화합물의 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 대한 개략도이다.
- 도 7a는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 초기(1, 2, 3 사이클) 충방전에 대한 전압-용량을 분석한 그래프이며, 도 7b는 각 사이클(1, 2, 3 사이클)에서의 전기화학 반응전압 위치를 확인할 수 있도록 전압에 따른 전하량 미분값을 분석한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 사이클 수명을 분석한 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 대한 전체적인 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0043] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0044] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0045] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위

에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

- [0046] 이하에서는 도 1a, 도 1b, 도 2a 및 도 2b를 참고하여, 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조에 사용되는 화학기상증착 챔버를 설명하기로 한다.
- [0047] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버를 개략적으로 나타내는 사시도이고, 도 2a는 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버의 내부를 나타내는 사시도이며, 도 2b는 도 2a의 A-A선을 절개하여 바라본 단면도이다.
- [0048] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물의 제조에 사용되는 화학기상증착 챔버(100)는 원통형일 수 있다.
- [0049] 화학기상증착 챔버(100)는 전이금속 칼코겐 화합물의 제조를 위해 가스를 주입 또는 배출 시에는, 도 1a에 나타난 바와 같이, 챔버(100)의 일단부에 주입구 또는 배출구가 형성될 수 있다.
- [0050] 또한, 화학기상증착 챔버(100)는 가스가 주입되거나 배출되지 않을 시에는 도 1b에 나타난 바와 같이, 화학기상증착 챔버(100)의 일단부에 형성된 주입구 또는 배출구를 임의의 방법으로 밀폐시켜 챔버(100) 내부가 밀폐되도록 할 수 있다.
- [0051] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버(100)는 챔버 바디부(101) 및 수용부(102, 103)를 포함할 수 있다.
- [0052] 챔버 바디부(101)는 내부에 빈 공간이 형성될 수 있고, 비교적 얇고 긴 원기둥 형상으로 형성될 수 있다. 챔버 바디부(101)의 양 단면은 외부와 연통되도록 뚫린 형태로 형성될 수 있고, 챔버 바디부(101)의 상기 빈 공간은 고체 상태의 소스(S) 및 기관(W)을 수용할 수 있다. 상기 고체상태의 소스는 본 발명의 일실시예에 따라 전이금속 소스 및 칼코겐 소스일 수 있다.
- [0053] 수용부(102, 103)는 챔버 바디부(101)의 내부에 적어도 하나 이상 형성될 수 있다. 수용부(102, 103)의 내부에는 소스(S)가 수용될 수 있다. 또한, 수용부(102, 103)는 기관(W)을 중심으로 제1 수용부(102) 및 제2 수용부(103)로 나누어질 수 있다.
- [0054] 제1 수용부(102) 내부에는 기관(W) 상에 전이금속 칼코겐 화합물을 형성시킬 수 있는 고체 상태의 소스(S)가 지지되는 용기(P)가 구비될 수 있다. 용기(P)는 각각의 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 지지할 수 있는 제1 용기(P1) 및 제2 용기(P2)로 구비될 수도 있고, 하나의 용기(P)로 구비되어 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 지지할 수도 있다.
- [0055] 용기(P)는 예를 들어, 보트(boat) 형상 또는 플레이트(plate) 형상일 수 있고, 바람직하게는 보트 형상을 갖는다. 용기(P)가 보트 형상일 때, 용기(P) 외부로 소스(S)가 흘러 넘치거나 새는 것을 방지할 수 있다.
- [0056] 화학기상증착 챔버(100)는 외측에서 내측 길이 방향으로 갈수록 폭이 점점 감소되는 형상을 가질 수 있다. 일례로, 통발 형상일 수 있다. 예를 들어, 수용
- [0057] 부(102, 103)의 일단에 수용부(102, 103)의 내측으로 폭이 점점 감소하도록 형성되는 함몰부(112, 113)가 형성될 수 있다. 일례로, 함몰부(112, 113)는 통발 형상일 수 있다. 또한, 함몰부(112, 113)에는 전이금속 칼코겐 화합물 제조시 가스를 주입 또는 배출할 수 있는 홀(116, 117)이 형성될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버(100)를 사용하여 전이금속 칼코겐 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명의 일측에 따른 통발 형상의 원통형 화학기상증착 챔버(100)를 이용하여 전이금속 칼코겐 화합물을 제조하면, 화학기상증착 챔버(100)가 밀폐된 상태에서 전이금속 칼코겐 화합물이 벌크 형태로 형성될 수 있다. 또한, 화학기상증착 챔버(100) 내부에 기화된 원료물질이 달라붙어 오염을 발생시키거나 원료물질을 낭비하는 것을 개선시킬 수 있고, 이에 따라 보다 경제적으로 전이금속 칼코겐 화합물을 형성할 수 있다.
- [0059] 이하에서는 도 3을 참고하여, 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물의 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0060] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법의 순서도이다.
- [0061] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 전이금속 칼코겐 화합물이 성장되는 기관을 준비하는 단계(S310); 화학기상증착 챔버에 상기 기관, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계(S320); 상기 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계(S330); 및 상기 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계(S340)를 포함한다.

- [0062] 이하 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0063] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 단계 S310에서 전이금속 칼코겐 화합물이 성장될 기판(W)을 준비한다.
- [0064] 기판(W)은 예를 들어, Si, SiO₂, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, Al₂O₃, LiAlO₃, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀, 금속호일, PEN(polyethylene naphthalate) 및 PET(poly ethylene terephthalate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 예를 들어, 상기 금속호일은 구리호일 또는 골드호일일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조시, 전이금속 칼코겐 화합물이 성장될 기판(W)으로 실리콘(Si) 기판을 사용할 수 있다. 일례로, 상기 실리콘 기판은 반도체 웨이퍼로 사용하기 위한 기판일 수 있다.
- [0066] 단계 S320에서, 본 발명의 실시예에 따라 화학기상증착 챔버(100)에 기판(W), 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입한다.
- [0067] 화학기상증착 챔버(100) 내로 기판(W), 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 순서는 무관하다. 예를 들어, 기판(W)을 먼저 삽입한 후 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입할 수도 있고, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 먼저 삽입한 후 기판을 삽입할 수도 있다.
- [0068] 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버(100)는 챔버 내로 삽입되는 기판(W)을 중심으로 제1 수용부(102) 및 제2 수용부(103)로 나누어질 수 있다. 상기 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 제1 수용부(102) 또는 제2 수용부(103) 중 어느 하나의 공간으로 함께 삽입할 수 있다.
- [0069] 일례로, 상기 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 각각 보트 형태의 용기 내에 담아서 화학기상증착 챔버(100)에 삽입할 수 있다. 용기(P)는 각각의 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 지지할 수 있는 제1 용기(P1) 및 제2 용기(P2)로 구비되어, 상기 각각의 용기(P1, P2)에 각각의 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 담은 상태로 화학기상증착 챔버(100)에 삽입할 수 있다. 또한, 제1 용기(P1) 및 제2 용기(P2)로 구분되지 않는 하나의 용기(P)에 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 담은 상태로 삽입할 수도 있다.
- [0070] 상기 전이금속 소스부는 전이금속 소스, 즉 전이금속 원소를 포함할 수 있다. 전이금속 소스부는 Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 소스를 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 전이금속 소스부는 일례로, 전이금속 원소를 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, TiCl₄, TiF₄, TiI₄, HfCl₄, HfI₄, ZrCl₄, ZrI₄, VCl₃, VOCl₃, NbCl₅, TaCl₅, TaF₅, TaI₅, MoCl₅, Mo(CO)₆, WCl₆, WCl₄, WF₆, WOCl₄, TcCl₄, ReCl₄, ReCl₅, ReCl₆, CoCl₂, CoCp(CO)₂, CoI₂, CoCp₂, RhCl₅, IrCl₃, NiCl₂, NiCp₂, PdCl₂, PtCl₂, ZnCl₂, ZnI₂, SnCl₂, SnCl₄ 및 SnI₄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 전이금속 소스를 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 칼코겐 소스부는 칼코겐 소스, 즉 칼코겐족 원소를 포함할 수 있다. 칼코겐족 원소는 S, Se, 및 Te으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 칼코겐 소스부는 일례로, 칼코겐 원소를 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, S₂, H₂S, SO₂, Se₂, H₂Se, SeO₂, SeF₄, Te₂, H₂Te, TeO₃, TeO₂ 및 TeF₄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 칼코겐 소스를 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 후술할 단계들에 의해 전이금속 칼코겐 화합물을 형성한다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 상기 화학기상증착 챔버(100)에 기판(W), 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계(S320) 후, 불순물을 제거하기 위해 진공 펌핑(pumping)하는 단계(S350, 미도시)를 더 포함할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버(100)는 진공 펌프(미도시)와 같은 다른 구성요소들과 함께 화학기상증착 장치(미도시)에 포함될 수 있다. 다시 말해, 화학기상증착 장치는 화학기상증착 챔버(100) 및 진공 펌프를 포함할 수 있다.

- [0077] 상기 진공 펌프는 화학기상증착 챔버(100)의 내부를 진공 상태로 만드는 역할을 한다. 상기 진공 펌프는 화학기상증착 챔버(100) 내에 잔존하는 가스들을 배출구를 통해 외부로 배출시켜 화학기상증착 챔버(100)가 진공 상태가 되도록 만든다.
- [0078] 본 발명의 일측에 따라 화학기상증착 챔버(100)에 기관(W), 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계(S320) 후, 진공 펌프를 이용하여 화학기상증착 챔버(100)를 진공 펌핑할 수 있다. 예를 들어, 진공 펌프를 이용하여 약 10분간 화학기상증착 챔버(100) 내부의 가스를 흡입할 수 있다.
- [0079] 이와 같이 화학기상증착 챔버(100)를 진공 펌핑하게 되면 화학기상증착 챔버(100) 내에 존재하던 불순물이 포함된 공기를 제거할 수 있어, 추후 제조될 전이금속 칼코겐 화합물의 품질을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 단계 S330에서, 본 발명의 실시예에 따라 화학기상증착 챔버(100)에 가스를 주입한다. 상기 가스는 기화될 칼코겐 소스부 및 전이금속 소스부를 운반시키는 운반가스로서, 예를 들어, 아르곤 가스, 수소 가스 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직하게는 아르곤 가스 및 수소 가스를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0081] 상기 혼합가스를 이용할 시에는, 예를 들어, 각각의 아르곤 가스 및 수소 가스를 각각의 가스 주입관을 통해 주입한 후 화학기상증착 챔버 내에서 혼합할 수도 있고, 화학기상증착 챔버 내에 주입하기 전 미리 각각의 가스를 혼합한 후 혼합된 가스를 하나의 가스 주입관을 통해 챔버 내로 주입할 수도 있다. 예를 들어, 아르곤 가스 65 sccm 및 수소 가스 15 sccm 을 화학기상증착 챔버(100) 내부로 각각의 주입관을 통해 동시에 주입할 수 있다.
- [0082] 화학기상증착 챔버(100)에 주입되는 가스는 가스의 양을 조절함으로써 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력을 조절할 수 있다. 또한 후술할 가열하는 단계(S340)에 의해서도 상기 챔버 내부의 압력은 조절될 수 있다.
- [0083] 단계 S340에서, 본 발명의 실시예에 따라 화학기상증착 챔버(100)를 가열한다. 이때 가열 온도는 예를 들어, 화학기상증착 챔버(100)의 내부 온도를 기준으로 700 °C 내지 1,100 °C 범위일 수 있다. 바람직하게는 화학기상증착 챔버(100)의 내부의 온도가 850 °C 정도로 유지되도록 가열할 수 있다.
- [0084] 또한, 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 시간 또는 가열된 상태로 유지하는 시간은 예를 들어, 50 분 내지 70 분일 수 있다. 바람직하게 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 단계는 850 °C 에서 60 분 동안 이루어질 수 있다.
- [0085] 화학기상증착 챔버(100) 내부의 온도를 조절함으로써 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력을 조절할 수 있다. 일례로, 화학기상증착 챔버(100)에 가스를 주입하는 단계 및 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 단계를 동시에 진행하게 되면, 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력은 보다 효율적으로 증가하게 된다.
- [0086] 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 단계 S330 및 단계 S340이 동시에 이루어질 수 있다. 다시 말해, 화학기상증착 챔버(100)에 가스를 주입하는 단계(S330) 및 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 단계(S340)가 동시에 이루어질 수 있다.
- [0087] 일례로, 화학기상증착 챔버(100)를 가열한 후, 화학기상증착 챔버(100) 내부의 온도가 상승되기 시작하거나 특정 온도 이상이 됐을 때, 화학기상증착 챔버(100) 내부로의 가스 주입을 시작할 수 있다.
- [0088] 화학기상증착 챔버(100)에 가스를 주입하는 단계(S330) 및 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 단계(S340)가 동시에 이루어지게 되면, 전체적인 공정시간을 단축시킬 수 있고, 시간 단축에 따라 공정비용도 저감시킬 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일실시예에 따른 화학기상증착 챔버(100)는 밀폐된 구조를 가질 수 있다. 가스를 주입 또는 배출을 하기 위한 시간을 제외하고는 가스의 주입구 또는 배출구를 임의의 방법으로 밀폐시켜, 화학기상증착 챔버(100)를 밀폐된 상태로 유지할 수 있다.
- [0090] 화학기상증착 챔버(100)가 밀폐된 상태로, 화학기상증착 챔버(100)에 가스를 주입하거나 화학기상증착 챔버(100)를 가열하여 챔버 내부의 온도를 증가시키게 되면, 이상기체 상태방정식($PV=nRT$)에 의하여 화학기상증착 챔버(100)의 부피(V)는 일정한 상태로, 가스 주입에 의해 가스(기체)의 몰수(n)가 증가하거나 가열에 의해 온도(T)가 증가하므로, 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력(P)은 증가하게 된다.
- [0091] 또한, 화학기상증착 챔버(100)에 가스를 주입하는 단계 및 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 단계를 동시에 진행하여도 상기 이상기체 상태방정식에 의하여 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력은 증가하게 된다.
- [0092] 본 발명의 일실시예에 따른 화학기상증착 챔버(100)는 밀폐된 구조를 가지고 있어, 가스 주입 또는 가열로 인하

여 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력을 높게 유지할 수 있다. 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력을 높게 유지한 상태에서 공정을 진행하게 되면, 벌크 형태의 전이금속 칼코겐 화합물을 보다 용이하게 얻어낼 수 있다.

[0093] 화학기상증착 챔버(100)의 내부 압력은 바람직하게는 가스 주입 단계(S330) 또는 가열 단계(S340) 후, 대기압 (760 Torr) 이상의 고압일 수 있다. 예를 들어, 760 Torr 내지 1,200 Torr 범위일 수 있다.

[0094] 단계 S340에서, 화학기상증착 챔버(100) 내에 삽입된 상기 칼코겐 소스 및 전이금속 소스는 화학기상증착에 의해 기판(W) 상에 전이금속 칼코겐 화합물로 형성된다. 상기 칼코겐 소스 및 전이금속 소스는 단계 S340에서 가열에 따른 온도 상승으로 인해 에너지를 받아 기화되고, 기화된 가스 상태의 소스들이 단계 S330에서 주입된 운반가스에 의해 기판(W)으로 운반되어, 기판(W) 상에서 화학반응하여 전이금속 칼코겐 화합물을 형성하게 된다.

[0095] 본 발명의 일실시예에 따라 화학기상증착 챔버(100)를 밀폐시키고, 가스 주입 및 가열을 진행하여 상기 화학기상증착 챔버(100) 내부의 압력을 상승시킨 상태에서 전이금속 칼코겐 화합물을 형성하게 되면, 형성되는 전이금속 칼코겐 화합물이 이차원 핵생성 이론(2D Nucleation Theory)에 의해, 2차원 전이금속 칼코겐 화합물이 옆으로 퍼지지 않고 적층 구조로 쌓이게 되면서 안정한 상태를 유지하기 위해 삼각형이 아닌 육각형 형태로 성장하게 된다.

[0096] 예를 들어, 통발 형상의 화학기상증착 챔버(100)를 이용하면 전이금속 소스 및 칼코겐 소스의 반응물질들이 화학기상증착 챔버(100) 내부에서 순환되고, 주입되는 가스 또는 가열에 의해 압력이 높아지면서, 적층 구조로 쌓이게 되고 결국 벌크(광물) 형태의 전이금속 칼코겐 화합물이 형성될 수 있다.

[0097] 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 화학기상증착 챔버(100)를 가열하는 단계(S340) 후, 화학기상증착 챔버(100)를 쿨링(cooling)시키고, 잔여물을 제거하기 위해 진공 펌핑하는 단계(S360, 미도시)를 더 포함할 수 있다.

[0098] 후속 단계에서 제조 완료된 전이금속 칼코겐 화합물을 화학기상증착 챔버(100)로부터 꺼내어 획득시에, 화학기상증착 챔버(100) 내부의 온도가 높은 상태에서 진행하게 되면 안전상의 문제가 일어날 수도 있기 때문에, 전이금속 칼코겐 화합물의 제조가 완료되면 화학기상증착 챔버(100)를 쿨링시키는 것이 바람직하다.

[0099] 또한, 화학기상증착 챔버(100) 내에서 화학반응이 완료되고 남은 잔여물을 포함하고 있는 공기를 제거하기 위해, 전이금속 칼코겐 화합물의 제조가 완료되면 진공 펌핑을 더 실시할 수 있다. 이때, 진공 펌핑은 단계 S350에서 상술한 진공펌프를 이용하여 화학기상증착 챔버(100) 내부의 가스를 흡입할 수 있다.

[0100] 이하에서는 도 4를 참고하여, 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 의하여 제조되는 전이금속 칼코겐 화합물의 형성과정을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0101] 도 4는 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 의하여 제조되는 전이금속 칼코겐 화합물의 형성과정을 나타내는 사시도이다. 도 4의 (a)는, 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에서, 전이금속 칼코겐 화합물이 성장될 기판을 준비하는 단계(S310) 및 화학기상증착 챔버에 상기 기판, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부를 삽입하는 단계(S320)가 완료된 상태의 모습을 도시한 것이다.

[0102] 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이, 원통형의 화학기상증착 챔버 내에 기판은 수직인 상태로 삽입될 수 있고, 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 수직으로 삽입된 기판을 중심으로 나누어진 공간 중 하나의 공간에 함께 삽입될 수 있다.

[0103] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은, 상기 단계 S310 및 단계 S320가 완료된 후, 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계(S330) 및 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계(S340)를 진행한다.

[0104] 도 4의 (b)는, 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에서, 화학기상증착 챔버에 가스를 주입하는 단계(S330) 또는 화학기상증착 챔버를 가열하는 단계(S340)가 진행되고 있는 모습을 도시한 것이다.

[0105] 도 4의 (b)를 참조하면, 본 발명의 일측에 따른 화학기상증착 챔버 내의 전이금속 소스부 및 칼코겐 소스부는 화학기상증착 챔버 내로 주입된 운반가스 및 챔버의 가열로 인하여 기화되고 기판 상으로 운반되어, 기판 상에서 전이금속 칼코겐 화합물을 형성하게 된다.

[0106] 이때, 화학기상증착 챔버의 압력은 챔버의 밀폐된 구조와, 상기 운반가스 주입 또는/및 챔버의 가열로 인해 대기압에 비하여 상대적으로 높은 상태로 유지되게 된다. 예를 들어, 화학기상증착 챔버 내부의 압력은 대기압 이상의 고압일 수 있다. 예를 들어, 760 Torr 내지 1,200 Torr 범위일 수 있다.

- [0107] 도 4의 (c)는, 본 발명의 일측에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 라 기판 상에 형성된 전이금속 칼코겐 화합물의 모습을 도시한 것이다.
- [0108] 본 발명의 일측에 따라 전이금속 칼코겐 화합물의 제조가 완료되게 되면, 도 4의 (c)에 도시된 바와 같이, 챔버 내의 기판 상에 특정 두께로 전이금속 칼코겐 화합물이 형성되게 된다. 예를 들어, 기판 상에 형성되는 전이금속 칼코겐 화합물이 기판 상에 지속적으로 쌓이게 되어, 결국 특정 두께의 벌크형 전이금속 칼코겐 화합물을 형성할 수 있게 된다.
- [0109] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 의하여 제조된 벌크형 전이금속 칼코겐 화합물의 이미지이다.
- [0110] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법에 의하여 전이금속 칼코겐 화합물이 벌크형으로 제조될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 실시예에 따르면 전이금속 칼코겐 화합물을 제조시 통발 형상의 화학기상증착 챔버를 이용함으로써, 종래의 CVT 또는 DVT 대비 단시간 내에 전이금속 칼코겐 화합물을 형성할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면 통발 형상의 원통형 화학기상증착 챔버를 이용하기 때문에, 화학기상증착 챔버 내부에 기화된 원료물질이 달라붙어 오염을 발생시키거나 원료물질을 낭비하는 일없이 경제적으로 전이금속 칼코겐 화합물을 형성할 수 있다.
- [0113] 이하에서는 도 6을 참고하여, 본 발명의 일측에 따른 리튬이온배터리 음극재 제조 방법에 의하여 제조되는 리튬이온배터리 음극재의 형성과정을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0114] 도 6은 본 발명의 일측에 따른 리튬이온배터리 음극재 제조 방법에 의하여 제조되는 리튬이온배터리 음극재 형성과정을 나타내는 개략도이다. 도 6은 본 발명의 일측에 따른 리튬이온배터리 음극재 제조 방법에서, 전이금속 칼코겐 화합물과 탄소를 혼합한 후, 밀링(milling)하여 복합체를 제조하는 단계(S410), 상기 복합체와 인(P) 및 바인더를 용매하에서 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계(S420), 및 상기 슬러리를 캐스팅(casting)한 후, 건조하는 단계(S430)를 포함한다.
- [0115] 이 후, 본 발명에 일측에 따른 리튬이온 배터리 음극재를 이용한 리튬 리튬이온배터리 코일 셀을 조립하는 단계(S440), 리튬이온배터리의 성능을 평가하는 단계(S450)를 더 포함한다.
- [0116] 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재 제조방법은, 상기 S310 내지 S340 단계에 따라 제조된 전이금속 칼코겐 화합물과 탄소를 혼합한 후, 밀링하여 복합체를 제조하는 단계(S410)을 진행한다. 상기 S410 단계는 전이금속 칼코겐 화합물 100 중량부당 탄소 43 중량부의 비율로 혼합할 수 있다.
- [0117] 이 후 상기 제조된 복합체와 인(P) 및 바인더를 용매하에서 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계(S420)를 진행한다. 상기 제조된 슬러리는 복합체:인(P): 바인더의 혼합 비율이 70 중량% : 15 중량% : 15 중량% 이 되도록 용매하에서 이루어질 수 있다. 상기 S410 및 S420 단계가 완료된 후, 상기 제조된 슬러리를 구리 호일 위에 캐스팅하고 건조하는 단계(S430)를 진행하여, 리튬이온배터리 음극재를 제조할 수 있다.
- [0118] 상기 제조된 리튬이온배터리 음극재를 이용한 배터리를 제조하기 위하여, 리튬이온배터리 코인 셀을 조립하는 단계(S440)을 더 포함하고, 상기 조립된 배터리의 성능을 평가하는 단계(S450)을 진행하여, 배터리의 수명 특성을 평가할 수 있다.
- [0119] 이하에서는 도 7 및 도 8을 참고하여, 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 충방전용량 특성을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0120] 도 7a는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 초기(1, 2, 3 사이클) 충방전에 대한 전압-용량을 분석한 그래프를 나타내는 것으로, 충전용량의 경우, 첫번째 내지 세번째 사이클에 대하여 각각 811.3 mAh g^{-1} , 800.9 mAh g^{-1} , 797.2 mAh g^{-1} 를 나타내는 것으로 모두 비슷한 수준의 용량을 나타냈다. 방전용량의 경우, 첫번째 내지 세번째 사이클에 대하여 각각 $1129.9 \text{ mAh g}^{-1}$, 827.0 mAh g^{-1} , 815.2 mAh g^{-1} 으로써, 두 번째 사이클부터 초기 부반응은 거의 사라지고, 안정적인 충방전 용량을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0121] 도 7b는 각 사이클(1, 2, 3 사이클)에서의 전기화학 반응전압 위치를 확인할 수 있도록 전압에 따른 전하량 미

분값을 분석한 그래프이다.

- [0122] 도 8은, 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재에 따른 사이클 방전용량을 분석한 것으로, 기존의 상업적으로 구매한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(비교예1)와 본 발명에 의하여 제조한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(실시예1)의 성능을 30번의 충방전을 통해 비교 분석한 결과를 나타낸다.
- [0123] 도 8의 (a)에서 도시한 바와 같이, 초기 쿨롬 효율은 제조한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(실시예 1)가 73.3 % 로써, 상업적으로 구매한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(비교예1)의 71.8 % 와 대비하여 우수한 성능을 보이나, 두번째 사이클 이후 안정화된 용량은 상업적으로 구매한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(비교예1)와 대비 약 150~200 mAh g^{-1} 정도로 두 배 가까이 높은 성능을 보였다.
- [0124] 도 8의 (b)는 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이온배터리 음극재에 따른 사이클 방전용량을 방전속도를 4단계로 바꾸어 진행한 결과이다.
- [0125] 그 결과, 제조한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(실시예1)의 성능이 상업적으로 구매한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(비교예1)보다 모든 범위에서 높게 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0126] 특히, 제조한 MoSe_2 을 음극재로 이용한 리튬이온배터리(실시예1)의 경우, 방전속도를 기준 속도(100 mAh g^{-1}) 대비 5배, 10배, 30배 증가시켰을 때 용량감소는 9 %, 11 %, 14 % 이내로 감소되는 것을 통해 고속 충방전에도 매우 안정한 성능을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0127] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 리튬이온배터리 음극재의 제조방법에 대한 전체적인 개략도이다.
- [0129] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0130] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

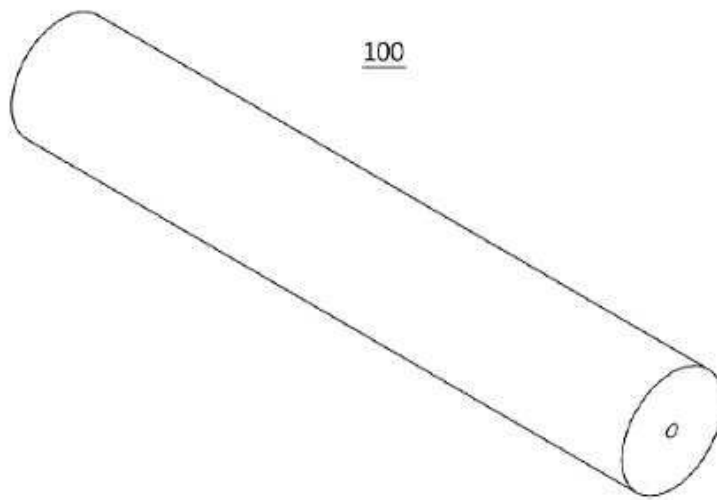
부호의 설명

- [0132] 100: 화학기상증착 챔버 101: 챔버 바디부
102, 103: 수용부 104: 기관 지지면
112, 113: 함몰부 116, 117: 홀
S1, S2: 소스(부) P1, P2: 용기
W: 기관

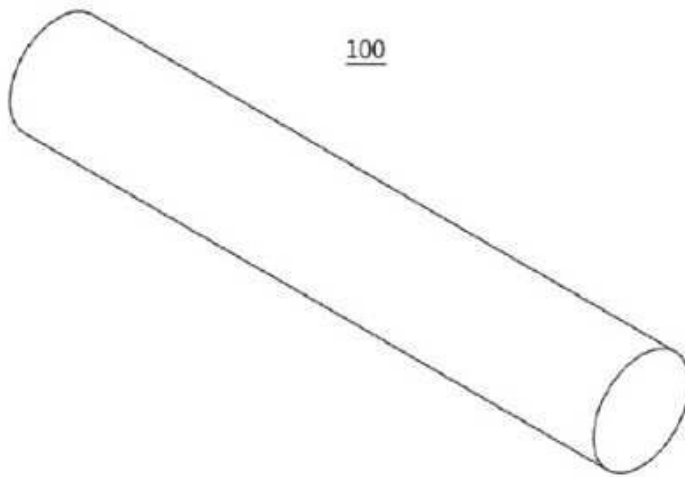
도면

도면1

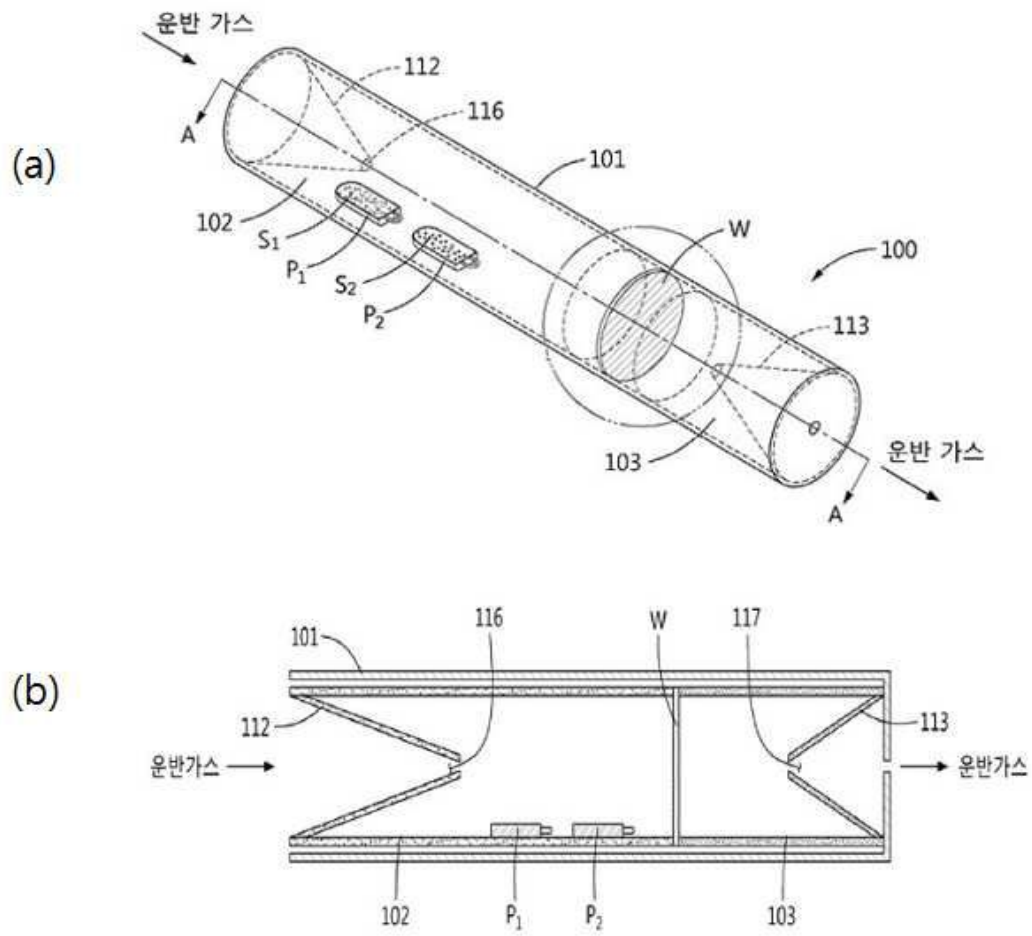
(a)



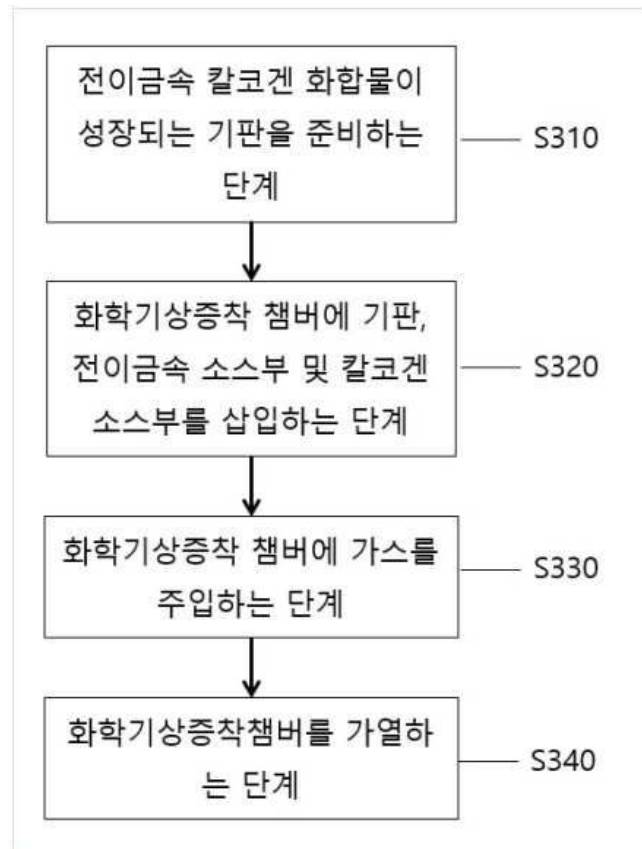
(b)



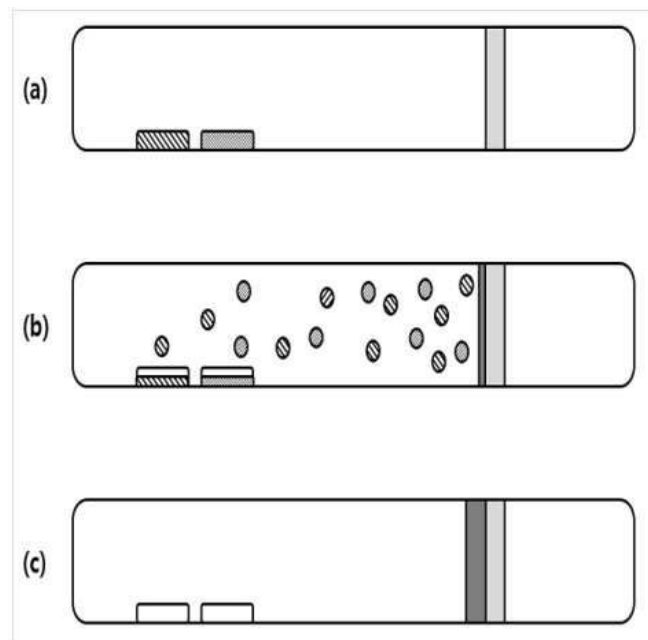
도면2



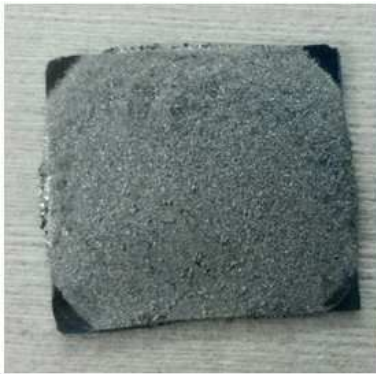
도면3



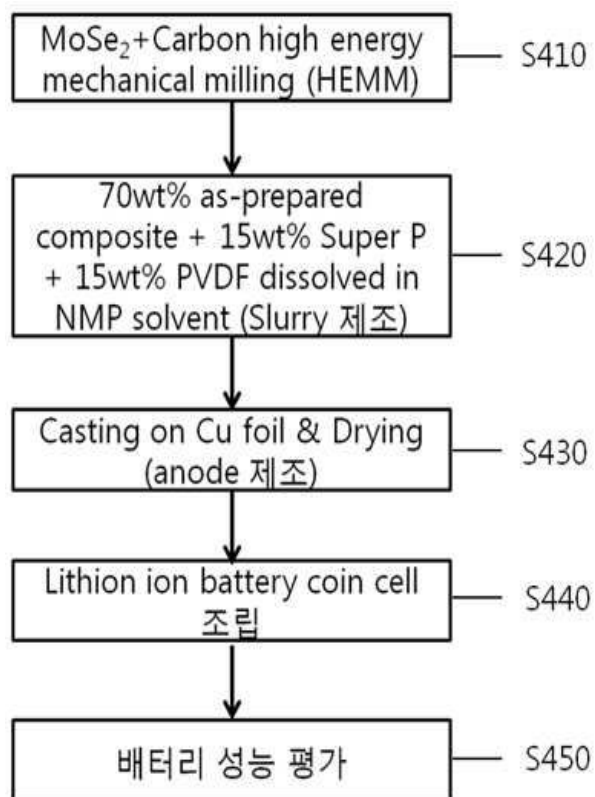
도면4



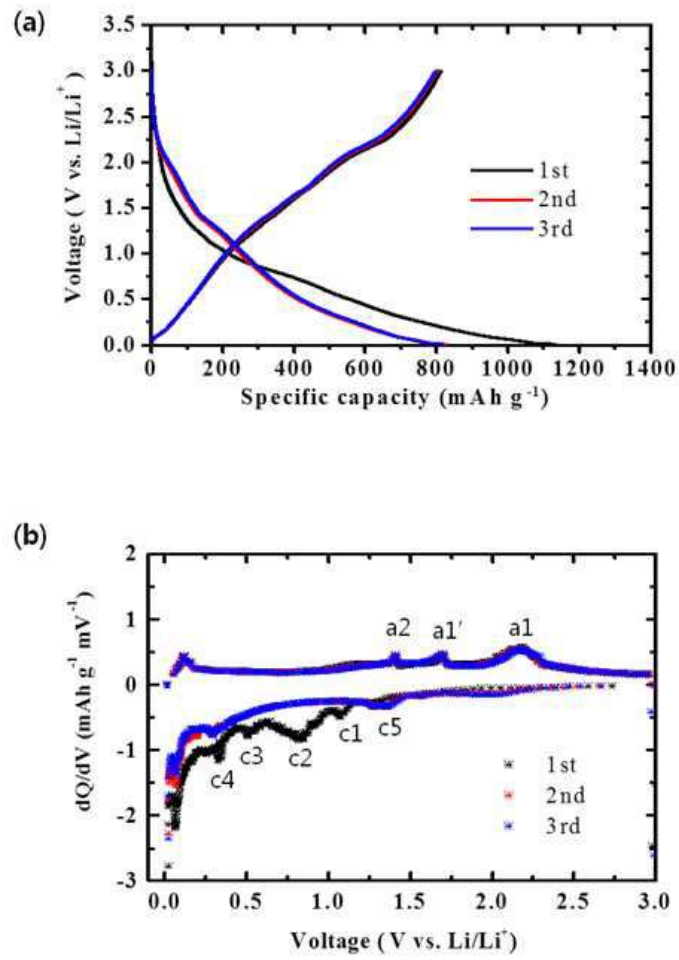
도면5



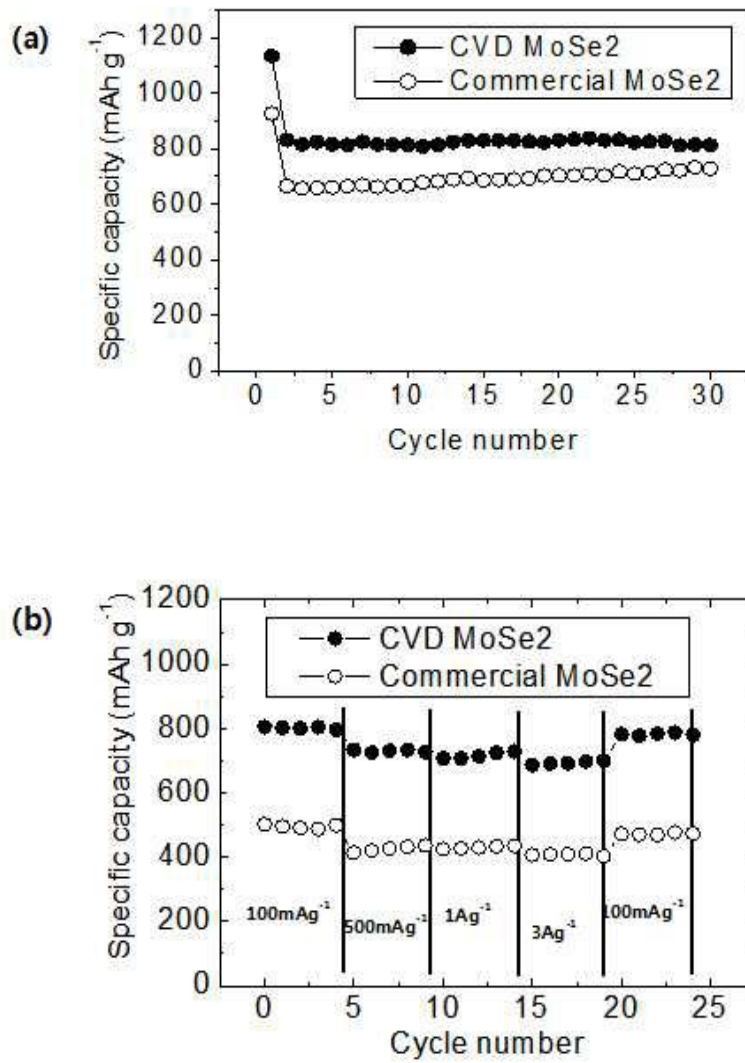
도면6



도면7



도면8



도면9

