



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0051772
 (43) 공개일자 2016년05월11일

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C23C 14/34</i> (2006.01) <i>C04B 35/01</i> (2006.01) <i>C04B 35/447</i> (2006.01) <i>C04B 35/52</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/0562</i> (2010.01) <i>H01M 6/40</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C23C 14/3414</i> (2013.01) <i>C04B 35/013</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7005811 (22) 출원일자(국제) 2014년09월03일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2016년03월03일 (86) 국제출원번호 PCT/AT2014/000166 (87) 국제공개번호 WO 2015/031920 국제공개일자 2015년03월12일 (30) 우선권주장 GM 288/2013 2013년09월05일 오스트리아(AT)</p> | <p>(71) 출원인 플란제 에스이 오스트리아, 아-6600 로이테, 메탈베르크 플란제-슈트라쎬 71 플란제 콤포지트 마테리얼스 게엠베하 독일, 86983 레히브루크 암 제 , 지벤뷔르거슈트 라쎬 23</p> <p>(72) 발명자 폴쾅, 페터 오스트리아, 아-6600 로이테, 라임미홀-슈트라쎬 5 프란츠케, 엔리코 오스트리아, 아-6600 로이테, 쿼크 10 볼프, 마르쿠스 독일, 87672 로쓰하우프텐, 바이다흐베크 4</p> <p>(74) 대리인 민영준, 김태원</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

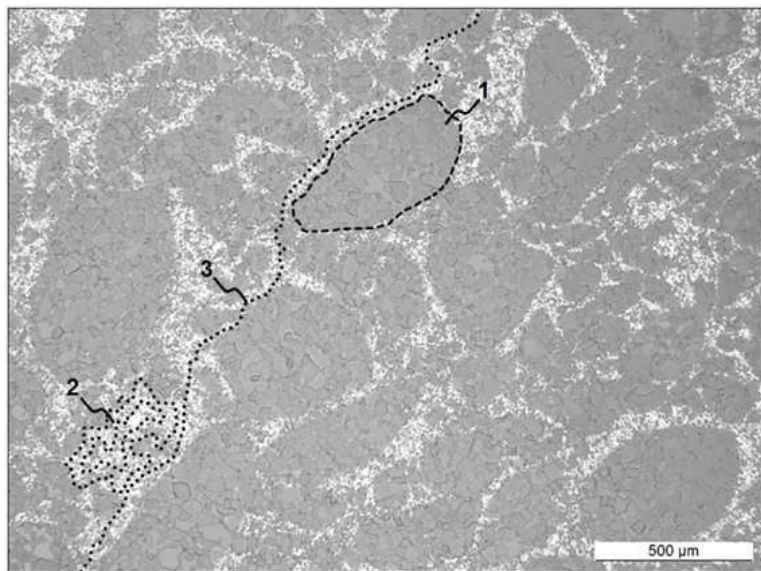
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **전도성 타겟재**

(57) 요약

본 발명은 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬, 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함하는 전도성 타겟재에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전도성 타겟재의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/447 (2013.01)

C04B 35/52 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 6/40 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실질적으로 하나의 리튬 화합물 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함하는 전도성 타겟재로서, 상기 존재하는 탄소가 주로 원소 형태로 50%보다 큰 비율로 나타나는 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실질적으로 하나의 리튬 화합물이 인산 리튬인 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 3

제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 타겟재가 타겟재의 일측으로부터 타겟재의 대향측으로 침투해 있는 적어도 하나의 탄소 클러스터를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 타겟재는 탄소가 실질적으로 하나의 리튬 화합물이 풍부한 영역, 바람직하게는 인산 리튬이 풍부한 영역 주위에 그물망 모양으로 배치되어 있는 2상 미세구조를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전도성 타겟재가 타겟재의 절단 표면에서 측정된 탄소의 면적 비율이 3% 내지 20%인 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전도성 타겟재가 3 내지 20 at%의 탄소를 함유하는 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 타겟재의 전기전도도가 적어도 0.01 S/mm인 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 타겟재의 열전도도가 적어도 $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 인 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전도성 타겟재가 10 내지 20 ppm/K의 열팽창계수를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재.

청구항 10

박막 전지용 리튬이온 전해질층을 증착하기 위한 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 전도성 타겟재의 용도.

청구항 11

실질적으로 하나의 리튬 화합물 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함하는 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- 실질적으로 하나의 리튬 화합물과 탄소를 포함하는 분말 혼합물을 제조하는 단계
- 상기 분말 혼합물을 금형에 도입하는 단계
- 상기 분말 혼합물을 압력 및/또는 온도에 의해 압밀하는 단계.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 실질적으로 하나의 리튬 화합물이 인산 리튬인 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법.

청구항 13

제11항 및 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압밀화 단계가 고온 압착(HP) 또는 스파크 플라즈마 소결(SPS)에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬, 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함하는 전도성 타겟재에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전도성 타겟재의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 화합물, 예를 들면 인산 리튬(Li₃PO₄), 리튬 란탄 지르코늄 산화물(Li₇La₃Zr₂O₁₂) 또는 그 밖의 다른 Li 함유 화합물, 예를 들면 Li₃P, Li₂O, Li₃N, LiBO₂, Li₂SO₄, LiI 또는 LiBP 또는 그 밖의 Li 화합물을 함유하는 복합재료, 예를 들면 Li₂SO₄-SiS₂-P₂S₅로 구성된 타겟재가 리튬이온 전해질층 증착용 물리기상증착(PVD) 장치에서 사용되고 있다. 이러한 방법으로 증착되는 층은 박막 전지 제조에서 사용되는데, 이때 증착되는 리튬이온 전해질층은 전기전도도가 매우 낮아야 하고 바람직하게는 전기적으로 절연성이 있어야 한다. 전해질층으로서 이들의 적합성은 이온에 대한 이들의 전도성으로부터 비롯된다.

[0003] 일반적으로 이러한 리튬이온 전해질층의 증착은 RF/HF(무선주파수/고주파수) 반응성 스퍼터링 공정에 의해 이루어지는바; 예를 들면 증착 과정 중에 질소 및/또는 산소가 관여하는 상태에서 인산 리튬 타겟을 스퍼터링하면 이온전도도가 높은 질소 함유 LiPON 층이 형성된다. 리튬 화합물, 특히 인산 리튬으로 구성된 종래의 단상 타겟재 및 리튬이온 전해질층을 제조하기 위한 이들의 용도가 예를 들면 WO 2008 58171 A2에 기재되어 있다.

[0004] 마찬가지로 다른 유형의 리튬이온 전해질층도 해당 타겟재를 증착하여 제조할 수 있음은 물론이다. 그러나 리튬 화합물, 예를 들면 인산 리튬(Li₃PO₄)으로 구성된 종래 타겟재의 낮은 전기전도도는 DC(직류) 및 펄스 DC 스퍼터링 공정의 이용을 크게 한정하므로 제조되는 리튬이온 전해질층에 대해 달성가능한 증착 속도가 제한된다. 완전하게 절연된 타겟재는 DC 및 펄스 DC 스퍼터링을 통해 증착될 수 없다.

[0005] 이어서 DC 또는 펄스 DC 스퍼터링에서 사용될 수도 있는 전도성 타겟재가 예를 들면 세라믹 타겟재에서 도핑 원소, 특히 은, 주석, 아연, 비스무트와 안티몬의 사용을 기재하고 있는 WO 2007 042394 A1에 공지되어 있다.

[0006] 그러나 금속 원소 도핑의 단점은 이들 원소가 증착 과정에서 층에 혼입되어 상기 층에서 전기 전도가 가능해지는 것을 막기 위해서 높은 수준의 복잡성이 필요하다는 것이다. 예를 들면, 저온의 플레이트 또는 디스크 상에 스퍼터링 공정 중에 형성되는 금속 원소 또는 그 밖에 이들의 화합물의 별도의 선택적인 증착이 필요할 수 있다.

[0007] 실질적으로 전도성인 타겟재의 제공을 통해 리튬이온 전해질층을 제조하기 위한 방법이 US 2009 0159433 A1에 기재되어 있다. 이 방법에서는 몇몇 서로 다른 리튬 및/또는 인 화합물(예를 들어 Li₃P, Li₃N 또는 그 밖에 P₂O₃)로 이루어진 타겟을 반응성 스퍼터링 공정(DC, 펄스 DC, AC 또는 RF)에서 산소와 질소로 침식하여 리튬이온 전해질층을 제조한다. 이때 제조되는 박막층의 원하는 조성은 타겟재 내 서로 다른 개별 화합물들의 비와 스퍼터링 분위기 내 산소 대 질소의 비 모두를 통해 조정되어야 한다. 이는 추후 공정 파라미터의 선택과 해당 타겟재의 제조에 있어서 높은 수준의 복잡성으로 이어져 한편으로는 고비용을 수반한다.

[0008] 타겟재에서 복수 개의 서로 다른 화합물을 사용하는 경우에 불균질한 특성을 가진 층이 증착될 우려도 있다. 이것은 이러한 리튬이온 전해질층에 요구되는 일정한 이온전도도에 특히 불리하다. 또한 서로 다른 열전도도 및/또는 열팽창계수를 가진 복수 개의 화합물의 존재는 열충격 안정성을 감소시키고, 이는 추후 타겟재의 기계적 강도에 역효과를 미칠 수 있다.

[0009] 타겟재에서 복수 개의 서로 다른 화합물을 사용하는 경우의 또 다른 단점은 상기 다양한 화합물의 스퍼터링 속도가 서로 다르게 나타난다는 것이다. 이것은 일정한 두께를 가진 층의 증착을 어렵게 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 DC 또는 펄스 DC 스퍼터링에 의해 리튬이온 전해질층을 증착하기에 적합한 전도성 타겟재를 제공하는 것이다.

[0011] 증착할 층의 원하는 화학조성은 설정하기 용이하고 층 전체에 걸쳐 균질하여야 한다. 또한 상기 전도성 타겟재는 높은 열충격 안정성과 높은 공정 안정성을 가져야 하고 그 결과 낮은 비용이 가능하여야 한다. 언급한 단점들은 방지되어야 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적은 청구범위 제1항에 따른 전도성 타겟재와 제11항에 따른 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법에 의해 달성된다. 본 발명의 유리한 추가 실시형태들은 종속항으로부터 알 수 있다.

[0013] 본 발명의 전도성 타겟재는 실질적으로 하나의 리튬 화합물 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함한다. 상기 전도성 타겟재는 존재하는 탄소가 주로 원소 형태로 50%보다 큰 비율로 나타나는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 명세서에서 "실질적으로 하나의 리튬 화합물"이라 함은 상기 타겟재가 바람직하게는 타겟재의 절단 표면에서 80 면적%보다 크거나 이와 동일한 비율을 차지하는 주로 하나의 리튬 화합물을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해된다.

[0015] 본 명세서에서 용어 "리튬 화합물"은 화학량론이나 비화학량론 형태 중 어느 하나로 존재할 수 있는 리튬의 결정질과 비정질 화합물 모두를 포함한다. 본 발명을 실시하기 위해 사용할 수 있는 리튬 화합물의 예로는 인산 리튬(Li₃PO₄), 탄산 리튬(Li₂CO₃)과 Li₂SO₄, Li₇La₃Zr₂O₁₂, Li₃P, Li₂O, Li₃N, LiBO₂, LiI 또는 LiBP가 있다.

[0016] 상기 전도성 타겟재의 절단 표면에서 측정된 실질적으로 하나의 리튬 화합물의 면적 비율을 결정하기 위해서 금속조직학적 절편을 제조하고 광학 현미경법 또는 전자 현미경법에 의해 분석한다. 이렇게 얻은 현미경 사진에 대해 면적 분석을 상용 화상 분석 소프트웨어에 의해 수행할 수 있다. 이는 상기 미세구조의 개별 상 성분 결정을 위한 화상 분석, 전형적으로는 식별할 상들의 명암 대조를 통해 실시된다.

[0017] 상기 리튬 화합물인 인산 리튬(Li₃PO₄)은 본 발명의 전도성 타겟재에서 사용하기에 특히 유리한 것으로 밝혀졌는데, 이와 관련하여 리튬이온 전해질층의 제조에 있어서 특히 높은 증착 속도를 달성할 수 있기 때문이다. 이러한 이유로, 본 발명의 바람직한 구현예에서는 상기 실질적으로 하나의 리튬 화합물은 인산 리튬이다.

[0018] 즉, 바람직하게는 본 발명의 전도성 타겟재는 인산 리튬 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함한다. 상기 전도성 타겟재는 존재하는 탄소가 주로 원소 형태로 50%보다 큰 비율로 나타나는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 전도성 타겟재에 존재하는 탄소는 원소 형태로 75%보다 큰 비율로 나타나는 것이 더욱 바람직하다.

[0020] 상기 존재하는 탄소는 원소 형태로 90%보다 큰 비율로 나타나는 것이 더욱 바람직하다.

[0021] 상기 존재하는 탄소는 원소 형태로 95%보다 큰 비율로 나타나는 것이 더욱 바람직하다.

[0022] 상기 존재하는 탄소는 원소 형태로 99%보다 큰 비율로 나타나는 것이 더욱 바람직하다.

[0023] 상기 존재하는 탄소가 오직 원소 형태로만 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬에 용해되는 비율이 무시할 정도로 나타나는 것이 특히 바람직하다.

[0024] "전형적인 불순물"은 사용 원료로부터 유래된 가스 또는 동반 원소에 의한 제조 관련 오염물질을 의미한다. 본 발명의 전도성 타겟재 내 이러한 불순물의 비율은 1000 ppm 미만의 범위에 있다. 잘 알려져 있는 바대로, 화학

원소 분석에 적합한 공정은 분석할 화학원소에 따라 다르다. 본 발명의 전도성 타겟제의 화학분석을 위해 ICP-OES(유도 결합 플라즈마를 이용한 발광 분광분석), RFA(X-선 형광분석) 및 GDMS(글로우 방전 질량 분광분석)를 이용한다.

- [0025] 본 명세서에서 탄소의 원소형태는 예를 들면 흑연 형태의 순수한 탄소를 의미한다. 즉, 본 발명의 전도성 타겟제에 존재하는 탄소는 바람직하게는 상기 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬에 조금만 또는 무시할 정도로만 용해되고 만약에 있더라도 단지 무시할 정도로 소량의 추가 화합물을 형성한다.
- [0026] 원소 탄소의 다른 발현형태는 예를 들면 다이아몬드, 풀러렌 또는 그 밖의 비정질 탄소이지만 다른 결정구조와 $sp^2:sp^3$ 혼성비 또한 본 발명과 관련하여 원소 탄소로서 간주되어야 한다.
- [0027] 본 발명의 타겟제에 존재하는 탄소의 원소 형태는 타겟제 내 몇몇 서로 다른 화합물들의 상술한 단점을 방지한다.
- [0028] 이에 따라 본 발명의 타겟제에 있어서 상기 탄소는 미세구조의 별도 성분을 형성하고 미세구조의 또 다른 성분의 주요 구성성분이 아니다. 이러한 탄소의 형태로 인해 본 발명의 전도성 타겟제의 전기전도도가 크게 증가한다.
- [0029] 본 명세서에서 원소 형태로 나타나는 상기 탄소의 비율은 타겟제 내 존재하는 모든 탄소에 대한 비를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0030] 원소 형태로 나타나는 상기 탄소의 비율이 높을수록 본 발명의 타겟제 내 소정의 탄소 함량(예를 들어 at% 단위의)으로 달성 가능한 전기전도도와 열전도도가 높아진다.
- [0031] 본 발명의 전도성 타겟제는 바람직하게는 타겟제의 일측으로부터 타겟제의 대향측으로 침투해 있는 적어도 하나의 탄소 클러스터를 포함한다.
- [0032] 이러한 종류의 침투 탄소 클러스터는 침투 탄소 클러스터가 없는 종래의 타겟제에 비해 전기전도도의 현저한 증가 원인으로, 전도성 타겟제의 일측으로부터 전도성 타겟제의 또 다른 측면으로 적어도 하나의 침투해 있는 탄소 클러스터를 따라 전류가 흐를 수 있기 때문이다.
- [0033] 이러한 종류의 침투 탄소 클러스터는 본 발명의 타겟제에 존재하는 모든 탄소의 일부인 것으로 이해되어야 하고 결과적으로 바람직하게는 원소 탄소로 이루어져 있다.
- [0034] 침투 클러스터는 예를 들면 합금의 전기전도도와 같은 현상을 기술하는 수단으로서 당업자에게 알려져 있는 침투 이론(percolation theory)의 핵심 용어이다. 클러스터가 내재 공간의 대향 에지를 연결할 때 침투한 것으로 표현한다.
- [0035] 본 발명의 전도성 타겟제는 바람직하게는 탄소가 실질적으로 하나의 리튬 화합물이 풍부한 영역, 바람직하게는 인산 리튬이 풍부한 영역 주위에 그물망 모양으로 배치되어 있는 2상 미세구조를 갖는다.
- [0036] 본 명세서에서 미세구조는 타겟제의 특정 성분(상)의 배치구조를 의미하는 것으로 이해된다. 어떤 물질의 미세구조는 예를 들면 금속조직학적 절편을 제조한 후에 통상적인 방법, 광학 현미경 또는 주사전자 현미경(SEM)으로 영상화할 수 있다.
- [0037] 도 1은 일례로서 본 발명의 전도성 타겟제의 미세구조의 광학 현미경 사진을 보여주고 있다. 상기 사진은: 실질적으로 하나의 리튬 화합물이 풍부한 영역, 이 경우 인산 리튬이 풍부한 영역(1), 원소 탄소의 영역(2)과 사진 단면에 해당하는 침투 탄소 클러스터(3)의 일부를 보여주고 있다.
- [0038] 본 명세서에서 "2상"이라 함은 서로 다른 화학 조성 및/또는 결정 구조를 특징으로 하는 적어도 2개의 서로 다른 성분(상)이 본 발명의 전도성 타겟제에 존재함을 의미하는 것으로 이해된다. 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬, 및 탄소와 전형적인 불순물을 포함하는 본 발명의 전도성 타겟제의 경우에는 상기 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬은 제1상을 형성하고 상기 원소 탄소는 바람직하게는 2상 미세구조의 제2상을 형성한다. 본 명세서에서 적은 비율의 전형적인 불순물은 본 발명의 전도성 타겟제의 바람직하게는 2상 미세구조에 대한 추가 상으로서 간주되어서는 안 된다.
- [0039] 본 발명의 구현예에 있어서, 전도성 타겟제의 미세구조는 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬과 탄소 이외에도 적은 비율의 추가 리튬 화합물, 예를 들면 탄산 리튬(Li_2CO_3)을 포함할 수도 있다. 이러한 화합물은 이미 출발 분말에 소량으로 존재해 있거나 제조 공정 중, 예를 들면 압밀화(compacting) 중에 형성될

수 있다. 이러한 적은 비율의 추가 리튬 화합물도 역시 본 발명의 전도성 타겟재의 바람직하게는 2상 미세구조에 대한 추가 상으로서 간주되어서는 안 된다.

- [0040] 이러한 화합물의 발생은 경우에 따라 관련 JCPDS 카드(각각의 x-선 결정학 검출 한계를 고려하여)를 이용하는 x-선 회절법(XRD)에 의해 검출되거나 배제될 수 있다. 상기 바람직하게는 2상 미세구조의 존재 또한 이 방법에 의해 결정될 수 있다.
- [0041] 도 2는 일례로서 본 발명의 전도성 타겟재의 x-선 회절법(XRD)에 의한 상 결정을 보여주고 있다(사용 JCPDS 카드: Li_3PO_4 : 00-015-0760; 탄소(흑연) 00-023-0064; Li_2CO_3 : 00-022-1141).
- [0042] 즉, 본 발명의 전도성 타겟재에는 적어도 2개의 서로 식별되는 성분(상)이 존재한다. 상기 미세구조의 대부분은 현미경으로 봤을 때 균질한 2차원 영역으로서 나타나는 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬으로 이루어져 있다.
- [0043] 이들 2차원 영역 주위에는 원소 탄소가 그물망 모양으로 배치되어 있는바, 본 명세서에서 그물망은 탄소가 바람직하게는 응집된(coherent) 형태를 의미한다. 제조 공정에서 그물망의 형성 정도는 사용 출발 분말의 입도의 선택과 실시되는 혼합 과정을 통해 영향을 받을 수 있다.
- [0044] 또한 첨가된 탄소의 함량(예를 들면, at%)은 또한 사용 출발 분말의 입도와 조합하여 그물망의 형성과 실질적으로 하나의 리튬 화합물의 영역, 바람직하게는 인산 리튬 영역과 형성되는 탄소 영역의 3차원 -및 이에 따라 육안으로는 2차원- 규모에 영향을 준다.
- [0045] 예를 들면, 동일한 탄소 함량에서는 출발 분말, 특히 실질적으로 하나의 리튬 화합물, 바람직하게는 인산 리튬의 선택된 입도가 작을수록 그물망이 형성되기 더 어렵다.
- [0046] 전형적으로 본 발명의 전도성 타겟재의 미세구조는 3차원 타겟재를 절단한 2차원 단면에서 분석한다. 본 발명의 전도성 타겟재의 3차원 미세구조는 실질적으로 등방성으로, 이는 시야면에 대해 미세구조에서 차이가 있더라도 실질적인 차이가 없고 재료 특성은 방향 의존성이 없음을 의미한다.
- [0047] 본 발명의 전도성 타겟재는 타겟재의 절단 표면에서 측정된 탄소의 면적 비율이 바람직하게는 3% 내지 20%이다.
- [0048] 상기 전도성 타겟재의 절단 표면에서 측정된 탄소의 면적 비율 결정을 위해서 금속조직학적 절편을 제조하고 광학 현미경법 또는 전자 현미경법에 의해 분석한다. 이렇게 얻은 현미경 사진에 대해 면적 분석을 상용 화상 분석 소프트웨어에 의해 수행할 수 있다. 이는 상기 미세구조의 개별 상 성분 결정을 위한 화상 분석, 전형적으로는 식별할 상들의 명암 대조를 통해 실시된다.
- [0049] 상기 타겟재의 절단 표면에서 측정된 탄소의 면적 비율이 3% 미만이면, 상기 타겟재의 원하는 전기적 특성이 더 이상 최적의 정도로 달성되지 않는다. 3% 미만으로 과도하게 낮은 탄소의 면적 비율의 추가 단점은 특히 스파크 플라즈마 소결법(SPS)을 통해 제조하는 경우에 가공성이 감소한다는 것이다.
- [0050] 탄소의 면적 비율이 20%보다 크면 전도성 타겟재에 의해 증착되는 층에 탄소의 혼입 증가가 일찍 나타난다. 그 결과, 원하는 층 특성이 더 이상 최적의 정도로 달성될 수 없는 경우가 있을 수 있다.
- [0051] 또한 본 발명의 타겟재의 절단 표면에서 측정된 탄소의 면적 비율이 5 내지 15%인 것이 바람직하다. 이 범위 내에서는 달성 가능한 특성 조합이 특히 유리하고 특히 높은 전력 입력과 증착 속도를 달성할 수 있다. 더욱 특별하게, 이것은 스퍼터링 공정 중에 측정된 탄소의 면적 비율에 대한 상기 바람직한 범위 내에서 열 제거를 최적 화함으로써 가능하게 된다.
- [0052] 본 발명의 전도성 타겟재는 바람직하게는 3 내지 20 at%의 탄소를 함유한다.
- [0053] at% 단위로 나타낸 본 발명의 전도성 타겟재의 함량은 wt%와 적당량의 분말의 출발 중량으로 전환을 통해 조정된다. 최종 타겟재에서 at% 단위의 탄소 함량은 고온 가스 추출(또한 연소 분석)을 통해 확인 또는 검출될 수 있다. 이는 산소 기류의 알루미늄 도가니에서 존재하는 탄소를 < 1600°C의 온도에서 소각하고 적외선 셀에 의해 산화물 형태의 탄소를 측정하는 것을 포함한다.
- [0054] 3 at% 미만의 탄소 함량에서는 제조시, 특히 스파크 플라즈마 소결법(SPS)에 의해 제조하는 경우에 가공성이 일찍 감소할 수 있다. 20 at%를 초과하는 탄소 함량에서는 전도성 타겟재에 의해 증착되는 층에 탄소 도입이 일찍 증가할 수 있다. 그 결과, 원하는 층 특성이 더 이상 최적의 정도로 달성될 수 없는 경우가 있을 수 있다.
- [0055] 또한 본 발명의 전도성 타겟재 내 탄소 함량은 5 내지 15 at%인 것이 바람직하다. 약 5 at%의 함량으로부터 달

성되는 전기전도도는 이미 충분히 높아 증착 속도에 있어 5 내지 10배 증가가 이루어질 수 있다. 스퍼터링 공정을 추가로 최적화하면 달성가능한 증착 속도의 추가적인 증가가 가능할 수도 있다.

- [0056] 상술한 함량으로 탄소를 첨가하면 본 발명의 전도성 타겟재의 제조 중에 분말 혼합물의 열전도도가 추가로 조정되어 압밀성이 더 좋아진다.
- [0057] 본 발명의 전도성 타겟재의 전기전도도는 바람직하게는 적어도 0.01 S/mm이다.
- [0058] 바람직하게는 적어도 0.01 S/mm의 전기전도도는 DC 또는 펄스 DC 스퍼터링 공정에 의한 타겟재의 증착을 가능하게 한다. 이 공정은 RF 스퍼터링 공정에서 달성되는 것보다 5 내지 10배의 증착 속도를 달성할 수 있다. 그 결과, 소정의 요구되는 두께를 가진 리튬이온 전해질층의 증착을 위해 필요한 시간이 크게 줄어들어 발생 비용을 대폭 절감할 수 있다.
- [0059] 또한 본 발명의 전도성 타겟재의 전기전도도가 적어도 0.02 S/mm인 것이 바람직하다.
- [0060] 이에 따라 달성되는 증착 속도를 더욱 증가시키고 증착 공정 비용을 더욱 절감할 수 있다.
- [0061] 전기전도도는 이동 측정법(transport measurement), 예를 들면 4점 측정법에 의해 종래의 기기를 이용한 단순한 방식으로 측정할 수 있고 진류를 전도하는 물질의 능력을 나타낸다.
- [0062] 본 발명의 전도성 타겟재의 열전도도는 바람직하게는 적어도 $2.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 이다.
- [0063] 순수한 리튬 화합물, 예를 들면 인산 리튬(Li_3PO_4)에 비해 본 발명의 전도성 타겟재의 이러한 증가된 열전도도에 의해 스퍼터링 공정 중에 더 높은 전력을 입력할 수 있는데, 이는 타겟재 내 발생하는 열을 더 빨리 제거할 수 있고 타겟재 내 설정 온도가 낮아지기 때문이다.
- [0064] 또한 본 발명의 전도성 타겟재의 열전도도는 적어도 $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 인 것이 바람직하는데, 이에 의해 타겟재에 입력되는 전력을 더욱 증가시킬 수 있기 때문이다.
- [0065] 열전도도에 대한 이들 값은 상온에 적용된다.
- [0066] 전형적으로, 열전도도는 온도가 증가함에 따라 감소한다. 그러나 본 발명의 전도성 타겟재의 열전도도는 이러한 물질의 전형적인 사용 온도인 100 내지 250°C 에서도 적어도 $1.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 인 것이 또한 유리하다.
- [0067] 열전도도는 레이저 섬광법에 의해 단순한 방식으로 측정할 수 있고 온도 구배의 결과로서 열 전도에 기인하는 공간 온도 분포의 경시 변화를 기술하는 특정 물질의 특성이다.
- [0068] 본 발명의 전도성 타겟재는 바람직하게는 10 내지 20 ppm/K의 열팽창계수를 갖는다.
- [0069] 상기 값들의 범위는 상온 및 본 발명의 타겟재의 전형적인 사용 온도인 약 100 내지 250°C 에서 얻어진다. 이에 비해, 예를 들면 순수한 단상 인산 리튬(Li_3PO_4)은 상온에서 약 2 ppm/K의 열팽창계수를 갖는데, 이는 온도가 상승하여도 크게 증가하지 않는다.
- [0070] 본 발명의 전도성 타겟재의 높은 열팽창계수는 지지 부재, 예를 들면 구리 백플레이트(구리의 열팽창계수 약 16 ppm/K)용으로 전형적인 물질에 맞게 적절히 조정된다. 이러한 열팽창계수 조정은 사용 중 타겟재의 내열충격성과 온도 변동 안정성 증가를 가능하게 한다. 또한 결과적으로 지지 부재에 경우에 따라 접합(접합 선택 단계)한 후 상기 타겟재의 박리가 매우 실질적으로 방지된다.
- [0071] 본 발명의 타겟재의 열팽창계수는 팽창계 측정에 의해 단순한 방식으로 측정될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 타겟재의 최적화된 열적 특성의 또 다른 장점은 고용점의 땀납 재료, 예를 들면 Sn을 지지 부재에 접합(접합 선택 단계)하기 위해서 사용할 수 있다는 것이다. 이것은 스퍼터링 공정에서 전력 입력을 더욱 증가시킬 수 있다.
- [0073] 본 발명의 전도성 타겟재의 상대 밀도는 바람직하게는 적어도 95%이다. 적어도 99%의 상대 밀도가 더욱 바람직하다. 상기 전도성 타겟재의 상대 밀도가 높을수록 그의 특성은 더욱 유리하다. 95% 미만의 상대 밀도를 가진 타겟재는 결보기 누출(virtual leak)과 불순물의 공급원으로서 작용할 수 있는 다공성 구조를 갖는다. 또한 상대 밀도가 너무 낮은 타겟재는 물과 그 외 다른 불순물을 흡수하는 경향을 갖는데, 이로 인해 추후 제어하기 어려운 증착 공정이 나타날 수 있다.

- [0074] 잘 알려져 있는 바와 같이, 상대 밀도는 부력법(buoyancy method)에 의한 아르키메데스 원리를 통해 단순한 방식으로 측정할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 전도성 타겟재의 기계적 강도는 바람직하게는 충분히 높아 제조 공정 과정에서 일어날 수 있는 기계적 가공을 가능하게 한다.
- [0076] 본 발명의 전도성 타겟재는 바람직하게는 박막 전지용 리튬이온 전해질층 증착 용도로 사용하고자 하는 것이다.
- [0077] 서로 다른 제작소에서 박막 전지용 및 코팅할 서로 다른 기하구조의 기관용으로 리튬이온 전해질층을 증착하기 위해 의도된 용도는 본 발명의 전도성 타겟재에 대해 다양한 기하구조를 요구한다. 따라서 이러한 물질은 판, 원판, 막대, 튜브 또는 또 다른 3차원 복잡한 형상체의 형태일 수 있다. 이러한 복잡한 형상체는 예를 들면 병 또는 중공 캐소드 형태를 가질 수 있다.
- [0078] 본 발명의 타겟재로 증착되는 리튬이온 전해질층은 아주 낮은 전기전도도를 갖거나 바람직하게는 전기적으로 절연성이어야 한다. 전해질로서 이러한 층의 안정성은 그의 이온 전도도로부터 분명해진다. 따라서 본 발명의 전도성 타겟재에 존재하는 탄소는 증착층에 혼입되더라도 실질적으로 혼입되어서는 안 된다. 바람직하게, 존재하는 탄소는 스퍼터링 분위기 중 잔류 가스 내 존재하는 산소에 의해 CO 또는 CO₂의 형태로 결합되고 결과적으로 펌핑에 의해 제거된다. 증착되는 층 내 탄소 함량은 선택 단계인 반응성 스퍼터링에 의해 훨씬 더 감소할 수 있다. 이러한 방법으로 본 발명의 타겟재로 증착되는 리튬이온 전해질층의 기능은 타겟재 내 존재하는 탄소에 의해 저하되지 않는다.
- [0079] 실질적으로 하나의 리튬 화합물 및 탄소와 전형적인 불순물로부터 본 발명의 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법은 바람직하게는 하기 단계를 포함한다:
- [0080] - 실질적으로 하나의 리튬 화합물과 탄소를 포함하는 분말 혼합물을 제조하는 단계
- [0081] - 상기 분말 혼합물을 금형에 도입하는 단계
- [0082] - 상기 분말 혼합물을 압력 및/또는 온도에 의해 압밀하는 단계.
- [0083] 리튬 화합물인 인산 리튬(Li₃PO₄)이 특히 본 발명의 전도성 타겟재에서 사용하기에 유리한 것으로 밝혀졌기 때문에, 본 발명에 따른 방법에서 사용하기 위한 분말 혼합물의 제조를 위해 사용되는 상기 실질적으로 하나의 리튬 화합물도 바람직하게는 인산 리튬이다.
- [0084] 따라서 본 발명의 유리한 구현예에 있어서, 인산 리튬 및 탄소와 전형적인 불순물로부터 전도성 타겟재를 제조하기 위한 상기 방법은 바람직하게는 하기 단계를 포함한다:
- [0085] - 인산 리튬과 탄소의 분말 혼합물을 제조하는 단계
- [0086] - 상기 분말 혼합물을 금형에 도입하는 단계
- [0087] - 상기 분말 혼합물을 압력 및/또는 온도에 의해 압밀하는 단계.
- [0088] 본 발명의 전도성 타겟재용 분말 혼합물은 분말의 필요량을 계량하고 분말 혼합물에서 성분들의 균질한 분포가 확보되기까지 적합한 혼합 장치에서 혼합함으로써 제조된다.
- [0089] 이렇게 제조한 분말 혼합물을 후속의 압밀화 단계에 따라 다양한 3차원 치수를 가질 수 있고 서로 다른 물질로부터 제조될 수 있는 금형에 도입한다. 이러한 금형의 전형적인 재료는 예를 들면 흑연, CFC(탄소섬유 보강 탄소), Mo 또는 TZM(티탄-지르코늄-몰리브덴)이다.
- [0090] 다음, 금형에 도입된 분말 혼합물을 압밀하는바; 상기 압밀화 단계는 압력, 온도 또는 그 밖에 압력과 온도에 의해 실시될 수 있다.
- [0091] 상기 압밀화 단계를 위한 적합한 공정으로는 예를 들면 고온 압착과 스파크 플라즈마 소결(SPS)이 있지만 다른 압밀화 공정도 가능하다.
- [0092] 본 발명의 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법에 경우에 따라 포함될 수 있는 추가 가능한 단계는 다음과 같다:
- [0093] - 상기 분말 및/또는 분말 혼합물의 건조 단계를 수행하는 단계

- [0094] - 기계적 가공 단계
- [0095] - 가공된 반제품을 하나 이상의 지지부재에 접합시키는 단계.
- [0096] 상기 분말 및/또는 분말 혼합물, 특히 사용하는 실질적으로 하나의 리튬 화합물의 분말, 즉 바람직하게는 인산 리튬 분말을 건조하면, 시판 중인 분말에 존재하는 결정수가 방출된다는 것이 경험적으로 알려져 있기 때문에 분말의 산소 함량과 결과적으로 분말 혼합물의 산소 함량이 감소하게 된다. 이를 통해 전도성 타겟재의 화학 조성과 결과적으로 이로 인해 증착되는 리튬이온 전해질층의 화학 조성도 더 정밀하게 제어할 수 있게 된다. 상기 건조 단계를 위해 필요한 최적의 온도는 예를 들면 열중량 측정법을 수행함으로써 최적화할 수 있다.
- [0097] 상기 분말 혼합물을 압력 및/또는 온도를 통해 압밀한 후, 얻어지는 반제품에 대한 기계적 가공 과정이 필요할 수 있다. 이러한 가공 단계는 습식 가공의 경우에 적어도 반제품의 표면에 침습이 일어날 수 있기 때문에 바람직하게는 건조 형태에서 실시되어야 한다. 이러한 종류의 기계적 가공 과정, 예를 들면 선반가공, 밀링 또는 연삭은 상기 전도성 타겟재의 최종 기하구조를 조정하거나 정밀하게 할 수 있고, 또한 예를 들면 상기 전도성 타겟재의 소정의 원하는 표면 조도를 조정할 수 있다.
- [0098] 이러한 기계적 가공 과정은 이미 기재한 바와 같이 반제품을 수득하기 위한 분말 혼합물의 압밀화 이후 및 접합 선택 단계 후 또는 그 밖에 최종 가공 과정으로서 실시할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 전도성 타겟재는 접합 단계에 의해 하나 이상의 적절한 지지 부재, 예를 들면 백플레이트 또는 지지 튜브에 추가로 접합될 수 있다. 이러한 지지 부재는 예를 들면 Cu, Cu 합금, Ti 또는 Ti 합금으로부터 제작될 수 있다. 해당 지지 부재의 제조를 위해 다른 재료를 사용할 수도 있다. 이러한 접합 단계를 위해서 저융점을 가진 원소 또는 합금, 예를 들면 인듐을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 습윤성을 더 좋게 하기 위해서 경우에 따라 접착 촉진제, 예를 들면 WNi를 사용할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 전도성 타겟재를 제조하기 위한 방법에서 압밀화 단계는 바람직하게는 고온 압착(HP) 또는 스파크 플라즈마 소결(SPS)을 통해 실시된다. 그러나 열간 등방압 압착(HIP) 또는 냉간 등방압 압착(CIP)과 같은 다른 압밀화 공정과 후속 소결 또한 가능하다.
- [0101] SPS에 의해 압밀하는 경우에, 적절한 금형에 채워진 상기 분말 혼합물의 압밀화는 전류 도입을 통해 금형에서 소결 온도까지 직접 가열하면서 압력과 온도를 통해 실시된다.
- [0102] 상기 압밀화 단계를 위해 SPS를 이용하는 장점은 필요한 소결 시간이 대폭 단축되어 소결 전 제조되는 소지 (green body)가 필요하지 않다는 점이다.
- [0103] SPS에 의한 본 발명의 전도성 타겟재의 압밀화는 바람직하게는 700 내지 900℃의 온도에서 일어난다. 그러나 상기 특정 범위의 미만 또는 초과 온도에서 압밀하는 것이 배제되는 것은 아니다.
- [0104] SPS에 의한 본 발명의 타겟재의 압밀화는 바람직하게는 10 내지 60 bar의 압력에서 일어난다. 그러나 상기 특정 범위의 미만 또는 초과 압력에서 압밀하는 것이 배제되는 것은 아니다.
- [0105] HP에 의해 압밀하는 경우에, 금형에 채워진 상기 분말 혼합물의 압밀화는 가열된 금형, 예를 들면 흑연 금형에 의해 소결 온도까지 가열하면서 압력과 온도를 통해 실시된다.
- [0106] HP에 의한 본 발명의 전도성 타겟재의 압밀화는 700 내지 900℃에서 일어난다. 그러나 상기 특정 범위의 미만 또는 초과 온도에서 압밀하는 것이 배제되는 것은 아니다.
- [0107] 바람직하게는, HP에 의한 본 발명의 타겟재의 압밀화는 바람직하게는 10 내지 60 bar의 압력에서 일어난다. 그러나 상기 특정 범위의 미만 또는 초과 압력에서 압밀하는 것이 배제되는 것은 아니다.
- [0108] 상기 압밀화에 필요한 시간은 각각의 경우에 제조되는 전도성 타겟재의 치수에 따라 다르고 압밀화 공정을 수행하는 중에 사이클 최적화에 의해 단순한 방식으로 확인될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0109] 본 발명의 다른 장점들과 유리한 점들은 첨부 도면을 참고로 후술하는 실시예의 기재내용으로부터 분명해진다.

도면에서:

도 1은 본 발명의 전도성 타겟재의 미세구조를 보여주는 광학 현미경 사진이다. 이 사진은: 실질적으로 하나의 리튬 화합물이 풍부한 영역, 이 경우 인산 리튬이 풍부한 영역(1), 원소 탄소의 영역(2) 및 사진 단면에 해당하

는 침투 탄소 클러스터(3)의 일부를 보여주고 있다.

도 2는 본 발명의 전도성 타겟재(사용 JCPDS 카드: Li_3PO_4 : 00-015-0760; 탄소(흑연) 00-023-0064; Li_2CO_3 : 00-022-1141)의 x-선 회절법(XRD)에 의한 상 결정을 보여주고 있다.

도 3은 본 발명의 타겟재의 전도도[S/mm] 대 본 발명의 타겟재에 도입된 탄소의 함량[at%]을 보여주고 있다.

도 4는 본 발명의 전도성 타겟재의 증착 속도와 전력 입력을 종래기술과 비교하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0110] 실시예

[0111] 실시예 1

[0112] 체적 가중 평균 입도가 $3.64 \mu\text{m}$ (D50 = $3.09 \mu\text{m}$, D90 = $6.81 \mu\text{m}$)인 인산 리튬 분말을 체적 유량 가중 평균 입도가 $3.88 \mu\text{m}$ (D50 = $3.49 \mu\text{m}$, D90 = $6.81 \mu\text{m}$)인 탄소 분말 5 at%와 터블라(Turbula) 혼합기에서 30분 동안 혼합하였다. 이렇게 얻은 분말 혼합물을 고온 프레스의 흑연 금형에 넣고 그 안에서 Ar 분위기하 875°C의 온도와 약 3 MPa의 압착력에서 2시간 동안 압밀하여 치수가 $261 \times 241 \text{ mm}$ 이고 두께가 10 mm인 타겟재를 수득하였다. 이렇게 얻은 분말 혼합물을 샌드 블라스팅에 의해 세정하고 이어서 건조 조건에서 최종 기하구조로 가공하였다. 구리 백플레이트에 접합시키는 단계에 의해 최종 타겟을 제조하였다.

[0113] 실시예 2

[0114] 체적 가중 평균 입도가 $3.64 \mu\text{m}$ (D50 = $3.09 \mu\text{m}$, D90 = $6.81 \mu\text{m}$)인 인산 리튬 분말을 체적 유량 가중 평균 입도가 $3.88 \mu\text{m}$ (D50 = $3.49 \mu\text{m}$, D90 = $6.81 \mu\text{m}$)인 탄소 분말 10 at%와 터블라(Turbula) 혼합기에서 30분 동안 혼합하였다. 이렇게 얻은 분말 혼합물을 스파크 플라즈마 소결(SPS) 장치의 흑연 금형에 넣고 그 안에서 20 bar의 압력하 875°C의 온도에서 압밀하고 1시간에 걸쳐 유지하여 직경이 73.5 mm이고 두께가 5 mm인 디스크형 타겟재를 수득하였다. 이어서, 이렇게 얻은 타겟재를 건조 가공 단계에 의해 끝까지 분쇄하고 구리 백플레이트에 접합시키는 단계에 의해 가공하여 최종 타겟을 수득하였다.

[0115] 실시예 3

[0116] 실시예 1과 2와 유사하게 제조하여 인산 리튬과 탄소(10 at%)를 포함하는 본 발명의 전도성 타겟재로 구성된 타겟을 이용하여 Ar 분위기하(압력 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) 타겟재의 전력 입력 10 W/cm^2 에서 DC 스퍼터링 실험을 수행하여 증착 속도를 확인하였다. 990초의 기간 내에 $1.5 \mu\text{m}$ 의 층 두께를 달성하였다. 상기 층의 전기전도도를 4점 측정법에 의해 측정하였지만 측정 가능한 전도도가 얻어지지 않았다.

[0117] - 도면 번역 -

[0118] 도 2에서

[0119] Graphite: 흑연

[0120] 도 3에서

[0121] Conductivity: 전도도

[0122] Carbon content: 탄소 함량

[0123] 도 4에서

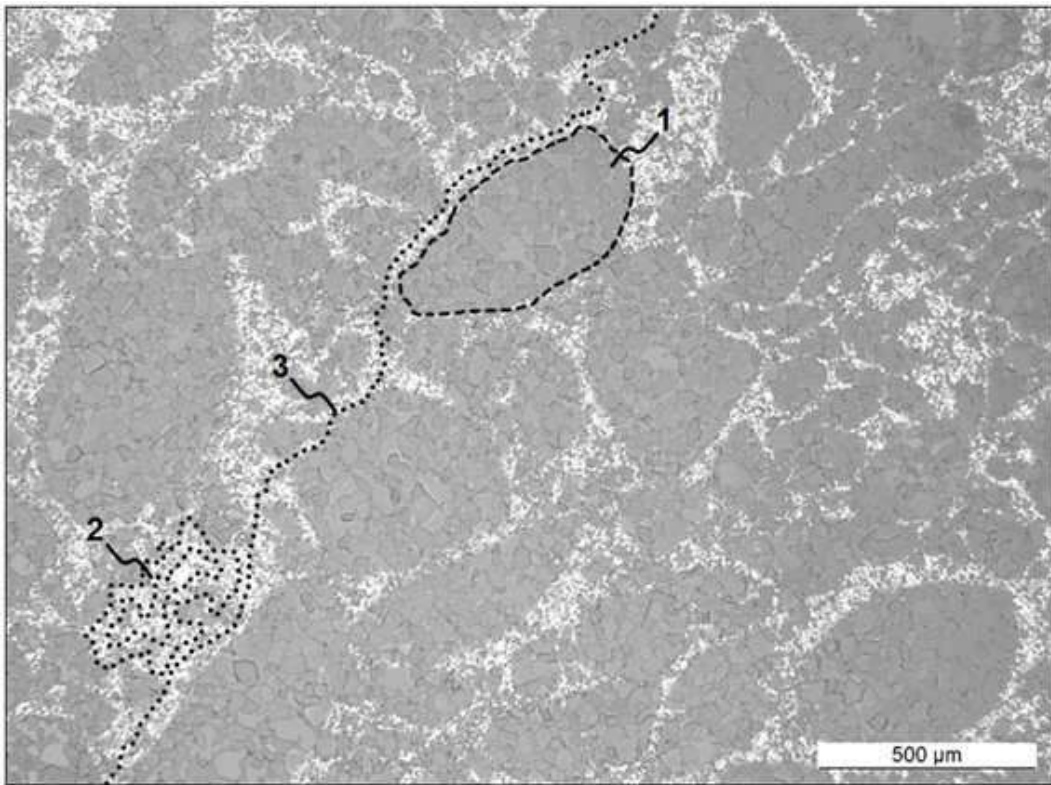
[0124] pure: 순수

[0125] Deposition rate: 증착 속도

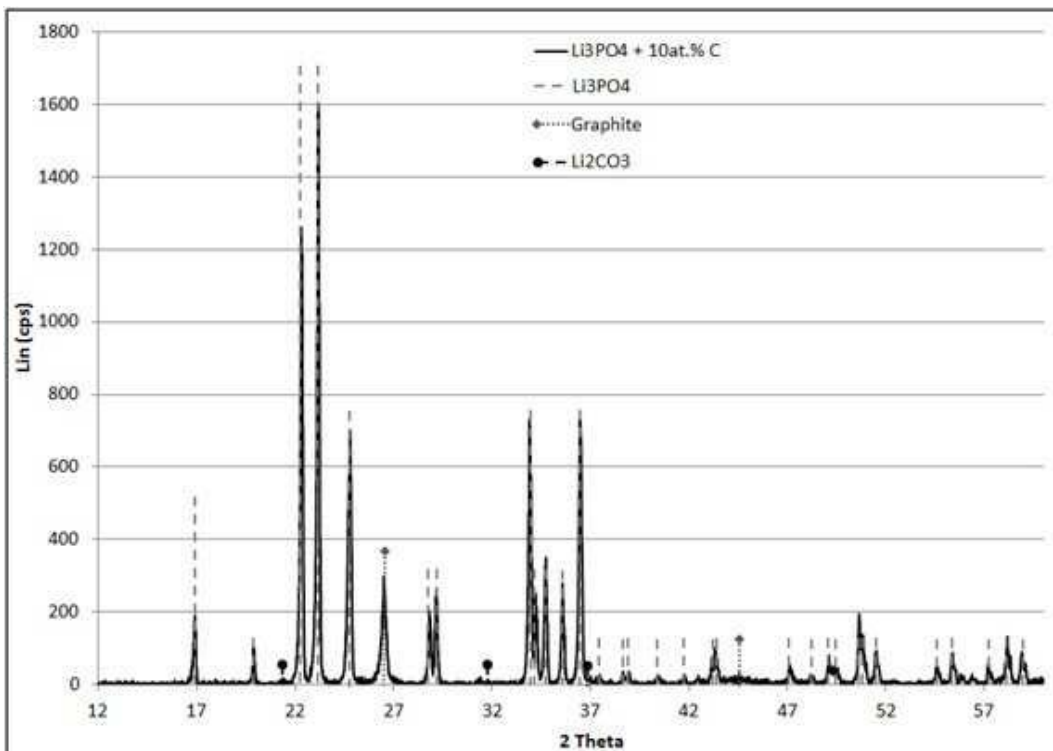
[0126] Power: 전력

도면

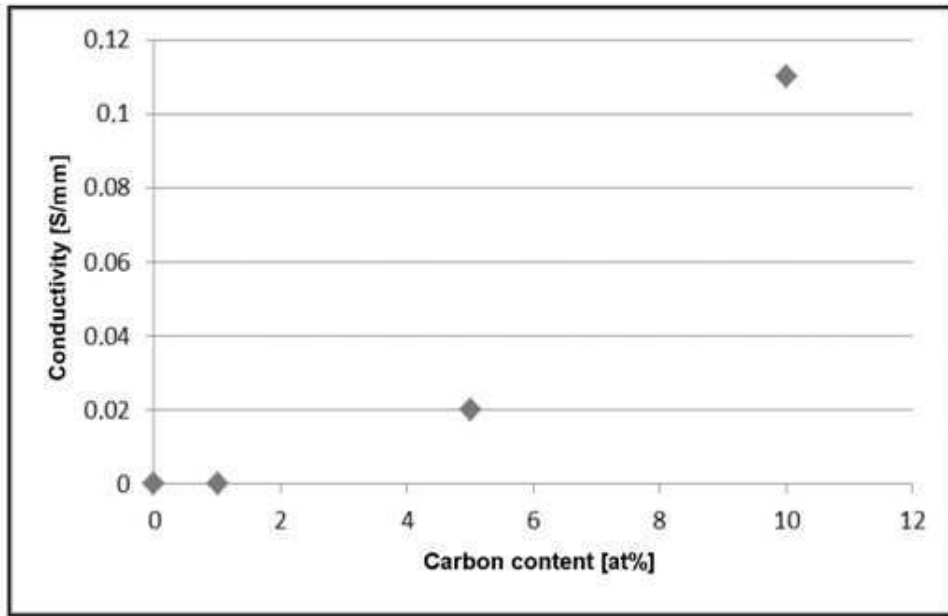
도면1



도면2



도면3



도면4

