



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월10일
(11) 등록번호 10-0836256
(24) 등록일자 2008년06월02일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0062196

(22) 출원일자 2006년07월03일

심사청구일자 2006년07월03일

(65) 공개번호 10-2008-0003679

(43) 공개일자 2008년01월08일

(56) 선행기술조사문헌

WO2006/043470호

KR10-2006-0085625호

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 조준배

(73) 특허권자

(주)누리셀

서울특별시 강동구 성내동 453-2 GS칼텍스 신에너지연구센터 4층

(72) 발명자

남상철

서울 강북구 미아동 SK북한산씨티아파트 131동 503호

(74) 대리인

이광연

(54) 엘비더블유오계 리튬 이온 전도성 산화물 고체전해질

(57) 요약

본 발명은, 비정질 상에서 높은 리튬 이온 전도도를 갖고, 낮은 자기방전율을 나타내며, 진공 증착에 의해 비정질 박막의 형태를 가지며, 일반적인 리튬전지의 사용 범위 이내인 0.5~4.5 V(vs. Li/Li⁺) 구간에서 전기화학적으로 비교적 안정하며, Li-B-W-O 4성분계 (LBWO) 산화물로 이루어지는 산화물 전해질을 제공하여, 양극 및 음극 박막과 조합하여 박막전지를 제작할 수 있고, 양극 및 음극과의 안정한 계면을 얻을 수 있을 뿐 만 아니라 단순한 스퍼터링 또는 열증착법으로 기존에 개발된 고체전해질 박막에 비해 성막 시간을 단축할 수 있다.

대표도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

전고체상 리튬 전지에 사용되는 고체 전해질에 있어서, 그 조성이 $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ 의 LBWO 4 성분계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 LBWO계 산화물 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

LBWO 4 성분계를 이루는 $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ 3 성분의 조성비는 각각 60:15:25, 65:10:25, 60:20:20, 65:15:20 중에서 선택될 수 있는 것을 특징으로 하는 LBWO계 산화물 고체전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

LBWO의 4 성분계 중 유리 형성자(glass former)인 B(Boron) 성분은, P(Phosphor)로 대체되는 것을 특징으로 하는 LBWO계 산화물 고체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

LBWO계 산화물 고체 전해질은, 물리기상증착 및 화학기상증착 방법 중 어느 한 방법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 LBWO계 산화물 고체전해질.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<14> 본 발명은 전고체상 리튬전지를 구성함에 있어 가장 필수적인 요소인 고체전해질에 관한 것이다. 리튬전지의 성공적인 개발과 많은 장점에도 불구하고, 그 효율과 안정성 및 충방전 사이클링에 따른 용량 감소 등은 아직 해결 과제로 남아 있다. 고체상의 무기 전해질은 차세대 리튬전지의 설계를 가능하게 할 것으로 전망되는데, 안전성, 사용 온도 범위 등에 있어서 장점을 갖기 때문이다. 또한 이러한 고체전해질을 사용하면 덴드라이트에 의한 전지의 쇼트를 방지할 수 있으므로 리튬 금속을 음극으로 사용하여 더 높은 에너지를 저장할 수 있고, 마이크로 단위의 두께를 갖는 박막전지를 제조하는 핵심 기술로 활용될 수 있다. 최근 세계적으로 많은 고체전해질에 관한 연구가 진행됨과 동시에 이를 리튬전지에 응용하려는 시도가 이루어지고 있다. 본 발명의 목적은 상기의 장점을 가지면서 높은 이온전도도, 낮은 전기전도도, 전극과의 화학적 안정성, 구동 전압 범위 내에서의 전기화학적 안정성 및 박막 제작의 용이성 등 기본적인 전해질 요건을 만족하는 무기계 고체전해질의 조성과 제작 방법을 제시하는 것이다.

<15> 본 발명은 아주 낮은 자기 방전율을 갖는 박막형 초소형 전지의 제작 시 전해질 박막으로써 Li-B-W-O(LBWO)계 고체 전해질 박막의 제작에 관한 것이다. 박막형 초소형 전지란 양극(cathode), 음극(anode)과 전해질 등 전지의 구성 요소들이 고상의 박막으로 제조되는 이차전지로 최근 전자기기들이 소형화, 경량화 되고 마이크로 기술을 응용한 초미세 소자들이 개발되면서 에너지원으로 주목받고 있다. 박막 전지의 양극으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 및 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$ 등의 물질이 박막화되어 응용되고 있으며 음극으로는 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 Li 금속과 아주 고용량을 목적으로 나노 구조의 Si 박막이 사용되고 있다. 박막 전지에 응용될 수 있는 고체 전해질은 크게 무기질계와 폴리머계 전해질로 구분될 수 있는데 전해질 박막으로 사용되기 위해서는 높은 Li^+ 이온 전도성을 가져야 할 뿐만 아니라 0 ~ 5 V의 작동 구간에서 Li 금속과 반응하지 않는 전기 화학적

안정성을 가져야 한다. 최근 벌크형 이차 전지용 고체 전해질로는 유기용매 전해질과 유사한 이온 전도도를 가지는 폴리머계 전해질이 개발되고 있으나 Li 금속과의 반응 때문에 박막 전지에의 응용에는 많은 제한을 받고 있다. 따라서 무기물계 물질 중 특히 비정질인 유리질계 전해질이 박막 전지용 전해질로 주목받고 있으며 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

<16> 현재까지 보고된 결과에 의하면 LiPON 전해질이 실제 박막 전지에 응용 가능한 것으로 평가되고 있다. 이 물질은 미국 Oak Ridge National Lab (ORNL)의 Dr. J. Bates 그룹에 의하여 특허가 출원되어 있다. 예를 들어 RF 반응성 스퍼터링에 의하여 Li_3PO_4 타겟을 질소 분위기에서 스퍼터링함으로써 $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$ 의 조성으로 제작되는 데 상온에서 3.3×10^{-6} S/cm의 비교적 높은 이온 전도도를 가지며 0 ~ 5 V의 넓은 전기화학적 안정 구간을 가질 뿐만 아니라 음극 및 양극과 매우 안정한 기계적·화학적 계면을 형성한다고 보고되고 있다. 그럼에도 불구하고, 아직 LiPON을 이용한 완전한 박막형 초소형 전지에 대한 성공적인 상용화의 보고가 없는 실정이다. 이는 비록 위에서 언급한 바처럼 LiPON의 여러 가지의 구조 및 전기화학적 안정성에도 불구하고 공정 속도 및 그 재현 정도가 아직까지는 상용화 수준에 미치지 못하기 때문이다.

<17> Inaguma, Ogumi 및 Kawai 등에 의해서 보고된 $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ (LLT) 산화물의 경우 그 이온 전도도가 LiPON의 그것에 비해 약 10-100배 정도의 높은 값을 가지며 이 때문에 이 물질에 대한 전해질로서의 응용 가능성 탐색의 연구가 벌크 재료를 중심으로 보고되고 있는 실정이다. 그러나 LLT의 경우 높은 이온전도도와 더불어 높은 전자 전도도 및 Li과의 접촉에 의해 생성되는 계면의 불안정성으로 인해 그 응용이 제한될 수 있으며 최근의 보고에 의하면 박막 상태로의 응용은 불가능한 것으로 보고되고 있다. 이는 LLT가 Li와 접촉할 경우 LLT내의 Ti^{3+} 이온이 Ti^{4+} 이온으로 산화하기 때문이다. 높은 전자 전도도는 LLT를 결정화함으로써 낮출 수 있으나 박막형 초소형 전지를 구성하는 요소들이 결정화에 요구되는 온도에서 ($500^{\circ}C$ 이상) 화학적으로 불안정하기 때문에 이 공정을 적용할 수 없게 된다. 또한 결정질계 박막전해질의 문제 중 하나는 전지의 충,방전 시 수반되는 전극 활물질의 부피 변화에 따른 응력에 대응하지 못하고 전해질이 파괴되어 전지 내부 쇼트를 일으키는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<18> 이에 본 발명은, LLT와 LiPON이 갖는 장단점을 동시에 갖는 즉, 비정질 상에서 높은 이온 전도도를 갖는 새로운 Li-B-W-O(LBWO)계 산화물 전해질을 제조하는 것을 목적으로 한다. 아울러 본 발명에 의해 LBWO는 비정질 상태에서 이온 전도 특성을 가지므로 LLT와는 다르게 상온 합성 공정을 적용하기가 유리하며 LiPON 박막이 질소 플라즈마 분위기하의 반응성 스퍼터링 방식에 의해 제작되기 때문에 그 공정 시간이 긴데 반하여 LBWO의 경우는 단순한 아르곤(Ar) 이온에 의한 스퍼터링 또는 진공열증발법을 사용하므로 제작 시간이 단축되는 장점을 가지게 되어 박막형 초소형 전지에 적합한 전해질로의 활용이 가능해지도록 할 수 있게 된다.

발명의 구성 및 작용

<19> 본 발명은, 비정질 상에서 높은 이온 전도도를 갖는 Li-B-W-O(LBWO)계 산화물 고체 전해질, 이를 이용한 LBWO 박막 및 LBWO 박막 제조 방법을 제공한다.

<20> 본 발명은 전고체상 리튬 전지에 사용되는 고체 전해질에 있어서, 그 조성이 $Li_2O-Li_2WO_4-B_2O_3$ 의 LBWO 4 성분계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 LBWO계 산화물 고체 전해질을 제공한다.

<21> 바람직하게는 LBWO 4 성분계의 조성비는 임의로 선택될 수 있다.

<22> 또한 바람직하게는 LBWO의 4 성분계 중 유리 형성자(glass former)인 B(Boron) 성분은, P(Phosphor)로 대체될 수 있다.

<23> 또한 LBWO계 산화물 고체전해질은, 물리기상증착 및 화학기상증착 방법 중 어느 한 방법에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

<24> 또한 본 발명은, 집전체 박막/LBWO계 산화물 고체 전해질/집전체 박막을 포함하며, LBWO계 산화물 고체 전해질은 상기한 LBWO계 산화물 고체 전해질 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 LBWO 박막을 제공한다. 바람직하게는 각 집전체 박막은, LBWO계 산화물 고체 전해질과 반응하는 활성 영역과, 전류 집전체 역할을 하는 전극 영역과, 활성 영역과 전극 영역을 연결해주는 연결 영역으로 이루어진다. 또한, 각 집전체 박막은, 활성 영역(active area)의 크기가 LBWO계 산화물 고체 전해질의 크기보다 작게 형성된 것이 바람직하다. 또한, 각 집전

체 박막은, 전류 집전체인 전극 영역(electrode area)이 서로 다른 방향으로 형성되어 접촉하지 않는 것이 바람직하다. 또한 바람직하게는, LBWO 박막은, 건식 박막 제작법 및 습식 박막 제작법 중 선택된 어느 한 방법에 의해 형성된다. 또한 바람직하게는, LBWO 박막은, 그 크기, 형상 및 두께가 임의로 결정될 수 있다. 또한, 각 집전체 박막은, 백금(Pt) 및 스테인레스 철(sus) 중 어느 하나로 형성되는 것이 바람직하다.

<25> 또한, 본 발명은 LBWO 박막의 제조 방법에 있어서, 특정 패턴으로 전류 집전체 박막을 제작하는 제 1 단계; 제 1 단계에 의해 형성된 전류 집전체 박막 상에 LBWO 계 산화물 고체 전해질을 형성하는 제 2 단계; 제 2 단계에 의해 형성된 LBWO 계 산화물 고체 전해질 상에 특정 패턴의 전류 집전체 박막을 제작하는 제 3 단계;로 이루어진 것을 특징으로 하는 LBWO 박막 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는 제 2 단계의 LBWO 계 산화물 고체 전해질은, LBWO 4 성분계의 산화물 펠렛 및 스퍼터링 타겟 중 어느 하나로부터 진공 증착된다. 또한 바람직하게는, 제 2 단계의 LBWO 계 산화물 고체 전해질은, 아르곤 이온에 의해 진공 증착되는 것이 바람직하다.

<26> 이하에서, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 일 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이하의 설명에 의해 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 범위는 오로지 후술하는 청구범위의 기재에 의해서만 제한될 것이다.

<27> 먼저 도 1a의 일 실시예를 참조하여, 전류 집전체 박막의 패턴(100)은 LBWO 계 산화물 전해질 박막과 접촉하는 활성 영역(102)과 LBWO계 산화물 전해질 박막과 접촉하지 않는 전극 영역(101), 활성 영역(102)과 전극 영역(101)을 연결하는 연결 영역(103)으로 구성된다. 도 1b의 일 실시예를 참조하면, LBWO 계 산화물 전해질 박막(200)은 전류 집전체 박막의 활성 영역(102)을 완전히 덮을 수 있는 크기여야 한다. 도 2 및 도 3을 참조하면, 각 전류 집전체 박막(110, 120) 사이에 LBWO계 산화물 전해질 박막(200)이 샌드위치 형태로 형성되어 있다. LBWO계 산화물 전해질 박막(200)이 전류 집전체 박막(110, 120)의 크기보다 작은 경우, 각 전류 집전체 박막(110, 120)이 서로 전기적으로 접촉하여 쇼트가 나기 때문이다.

<28> 도 4 및 도 5는 LBWO계 산화물 전해질 박막을 형성하기 위한 일 실시예 중, 열 증착을 위한 LBWO계 산화물 펠렛과 스퍼터링 증착을 위한 스퍼터링 타겟을 각각 나타낸 것이다.

<29> 특히, 이하의 설명은 본 발명의 LBWO계 산화물 전해질 박막을 진공 증착 방법 중 열 증착 또는 스퍼터링 증착과 같은 물리기상증착방법을 이용하여 제작하는 예를 들었다. 그러나, 당업자라면 상술한 Li-B-W-O의 4 성분계와 유사한 어떤 조성의 재료를 본 발명의 사상을 그대로 구현하면서 사용할 수 있다.

<30> 상기 4가지의 서로 다른 조성의 LBWO계 산화물 고체 전해질 박막을 진공증착에 의하여 제작하고 그 전기화학적 특성을 분석함으로써 그 실시예를 제시하고자 한다.

<31> 1. 상·하부 전류 집전체의 제작

<32> 집전체 박막의 제작을 위하여 Pt, sus 또는 V₂O₅을 이용해 직류 스퍼터링법에 의해, 도 1A의 일 실시예와 같이 전극 영역(101), 활성 영역(102) 및 연결 영역(103)으로 이루어진 특정 패턴(100)으로 하부 집전체 박막(110)을 기판(300) 위에 증착하였다. 본 실시예에서는 하부 집전체 박막(110)의 활성 영역(102)의 크기는 1.0cm×1.0cm이며, 하부 집전체 박막(110)이 증착된 두께는 약 300 nm수준이었다. 도 2 및 도 3의 일 실시예를 참조하면, 특정 패턴으로 제작된 집전체 박막(110) 위에 LBWO계 산화물 고체 전해질 박막(200)을 형성한 후 하부 집전체 박막(110) 제작과 동일한 조건으로 Pt 또는 sus을 이용해 상부 집전체 박막(120)을 형성한다. 이때, 상부 집전체 박막(120)으로써 Pt 또는 sus 대신, Li를 증착하여 Li과 LBWO 간의 반응성을 관찰한 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

<33> 2. LBWO 전해질 박막의 제작

<34> 하부 집전체 박막(110)의 제작 후 도 1B와 같이 1.5cm×1.5cm의 면적으로 하부 집전체 박막(110) 위에 열 증발법을 이용하여 Li₂O, Li₂WO₄, B₂O₃의 조성비가 각각 60:15:25, 65:10:25, 60:20:20, 65:15:20 등 임의의 조성비로 LBWO계 산화물 고체 전해질 박막(200)을 증착하였다. 열 증발법을 위해 제작된 LBWO 펠렛과 스퍼터링 타겟의 일 실시예를 각각 도 4와 도 5에 나타내었다. 이때, 증착 압력은 열 증착인 경우와 스퍼터링의 경우 각각 5 × 10⁻⁵ torr과 5 × 10⁻³ torr로 하였다.

<35> 3. 특성 분석

<36> 제작된 sus-LBWO계 산화물 고체 전해질 박막 구조의 단면은 고분해능의 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 그 사진은 도 6에 나타내었다. 상온 증착에 의해 증착된 박막은 조성에 무관하게 하부 집전체 박막 및 LBWO

계 산화물 고체 전해질 박막 간의 어떠한 화학적 반응 또는 어떠한 확산(diffusion) 현상도 발견되지 않았으며, 이는 계면 안정성에 매우 중요한 역할을 하고 있다.

<37> 전기화학적 특성 분석을 위해 제작한 Pt-LBWO계 산화물 전해질 박막-Li 구조의 블로킹(blocking) 전극에 대해 약 0.5 V부터 4.5 V 구간에서 0.5 mV/sec의 주사속도로 CV(Cyclic voltammetry)를 실시하였으며, V₂O₅-LBWO계 산화물 전해질 박막-리튬(Li)계 박막전지를 제작하여 충방전 특성을 관찰하였다. 이 모든 측정 과정은 상온에서 실시되었고, 측정된 전해질의 Li₂O, Li₂WO₄, B₂O₃의 조성비는 60:20:20이며, 그 결과를 각각 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 7의 CV 곡선을 보면 측정 전위 구간에서 특별히 관찰되는 산화 또는 환원 피크가 없고, 거의 전류가 흐르지 않으므로, 일반적인 리튬전지의 사용 전위 구간에서 안정한 산화물임을 알 수 있다. 한편, 도 8의 충·방전 곡선을 보면 전형적인 V₂O₅ 양극의 특성을 나타내며, LBWO계 산화물 전해질 박막을 이용하여 전 고상의 박막전지를 구성하였을 때 가역적인 충·방전이 가능함을 확인할 수 있다.

<38> 리튬계 고체 전해질의 중요한 요건 중 하나는 리튬과의 반응성이 없어야하는데, 상기와 같이 전기화학 셀을 구성하기 위해 LBWO 박막 상부 전극으로 리튬 박막을 증착한 경우 리튬과 LBWO 간의 반응에 의한 리튬의 산화는 관찰되지 않았다. 한편, 전해질 LBWO 박막은 열 증착의 경우 동일한 10분간의 증착 시간을 유지하더라도 그 조성에 따라 박막의 두께가 9,000, 7,100, 4,000 및 5,000Å이 증착되어 조성에 따라 박막의 증착 속도가 다를 수 있다. 증착 시간을 조절하여 모든 박막의 두께를 1.0 μm로 일정하게 하여 a.c. 임피던스(Complex plane impedance spectra)를 측정하여 이온 전도도를 측정하였다. 전기화학적 임피던스 값은 상기 4가지의 Li₂O, Li₂WO₄, B₂O₃의 조성비에서 약 30~50Ω 값을 나타내었으며, 이를 통해서 이온 전도도 값은 다음의 식을 통해서 계산되었다.

<39>
$$\sigma = d / (R \times A)$$

<40> σ는 이온 전도도 값 (S/cm)을 의미하고 d는 전해질 두께, R은 LBWO 박막의 임피던스 측정시 각각의 저항값을 의미하고 마지막으로 A는 전극 면적을 의미한다. 전극 면적은 전극 패턴(100)에서 1.0cm × 1.0cm의 마스크를 통해서 증착된 활성 영역(102)의 면적이기 때문에 1.00cm²이다. 이렇게 하여 계산된 이온 전도도의 값은 2~3 × 10⁻⁶ S/cm 정도로 LiPON 과 대등한 수준의 값을 가진다. 이상의 결과와 같이 박막형 초소형 전지를 위한 전해질으로써 기존의 LLT 및 LiPON 박막이 갖는 단점의 극복 및 장점을 동시에 갖는 LBWO계 전해질 박막이 반응성 스퍼터링 보다 단순한 공정인 아르곤(Ar) 스퍼터링 또는 열증발법에 의하여 제작이 가능해진다.

<41> 도 9는 LBWO계 산화물 고체 전해질의 가능한 여러 조성비를 나타낸 것이다. Li₂O, Li₂WO₄, B₂O₃의 조성비가 각각 60:15:25, 65:10:25, 60:20:20, 65:15:20인 네 가지 조성비가 도시되어 있다. 상기 조성비는 여러 가능한 일 실시예 중 알려진 일부이며, 다른 조성비로도 제조 가능하다.

<42> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형의 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

발명의 효과

<43> 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 LBWO 박막은 박막전지의 고체전해질로 활용될 수 있으며, 특별히 박막증착 공정 시간을 단축하는데 기여할 수 있다.

<44> 또한, 박막전지 제조 시 리튬을 음극으로 사용하는 경우, 리튬과의 계면 반응이 없으며, 양극과의 계면도 안정하다는 장점이 있다.

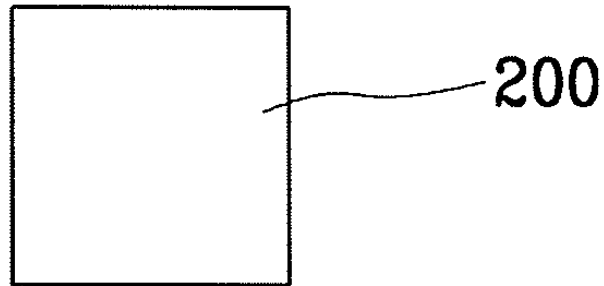
<45> 또한, LBWO 박막은 비정질 구조를 가지므로 박막전지의 충·방전 시 수반되는 전극 활물질의 부피 변화에 대한 내구성의 확보가 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

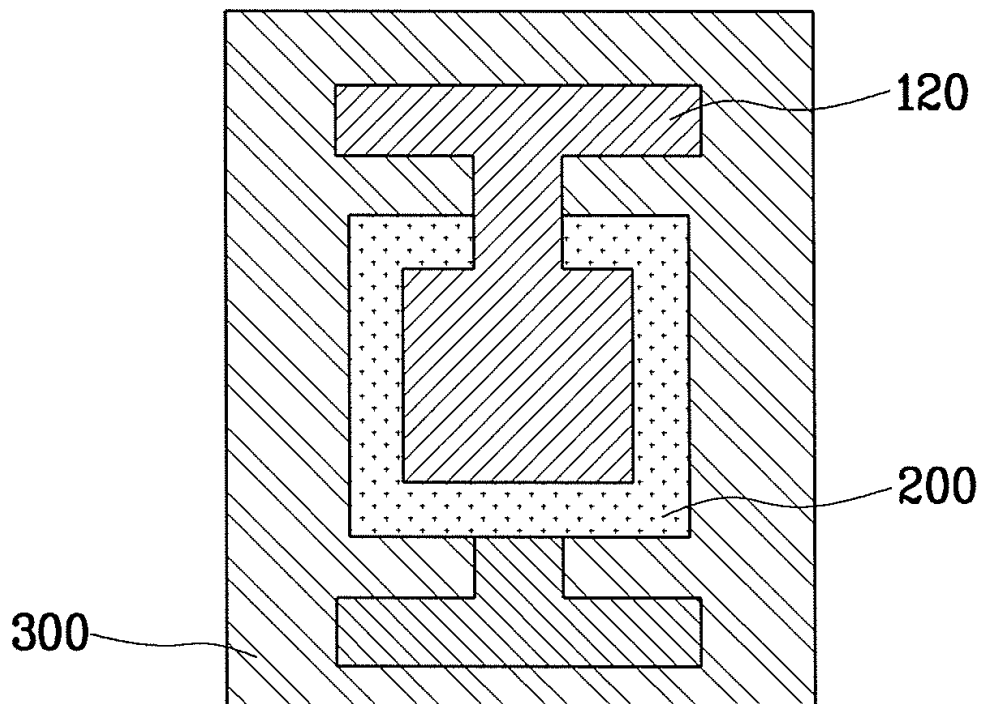
<1> 도 1a는 LBWO 박막의 제작을 위한 전류 집전체 구조, 도 1b는 LBWO계 산화물 전해질 박막의 구조의 일 실시예를 나타낸 것이다.

<2> 도 2는 기관 위에 형성된 LBWO 박막의 일 실시예를 나타낸 평면도이다.

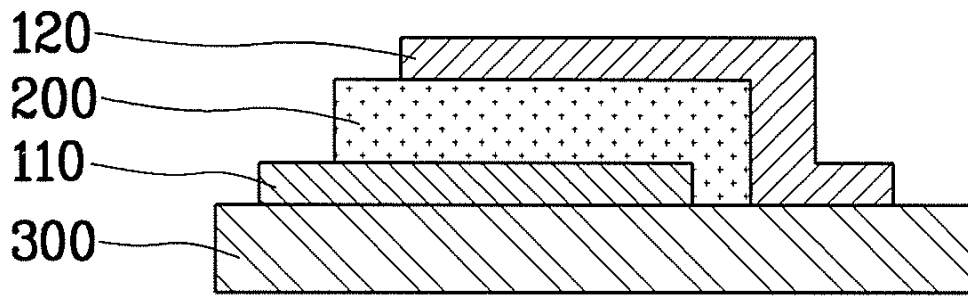
도면1b



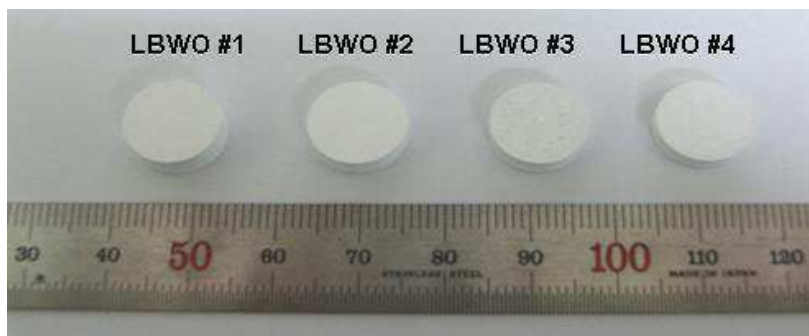
도면2



도면3



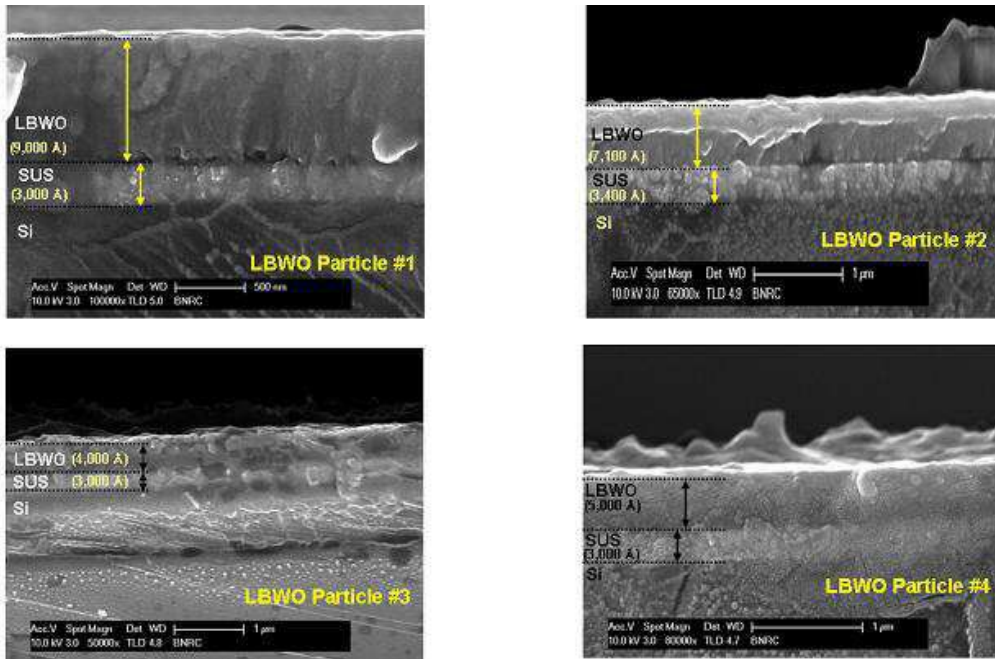
도면4



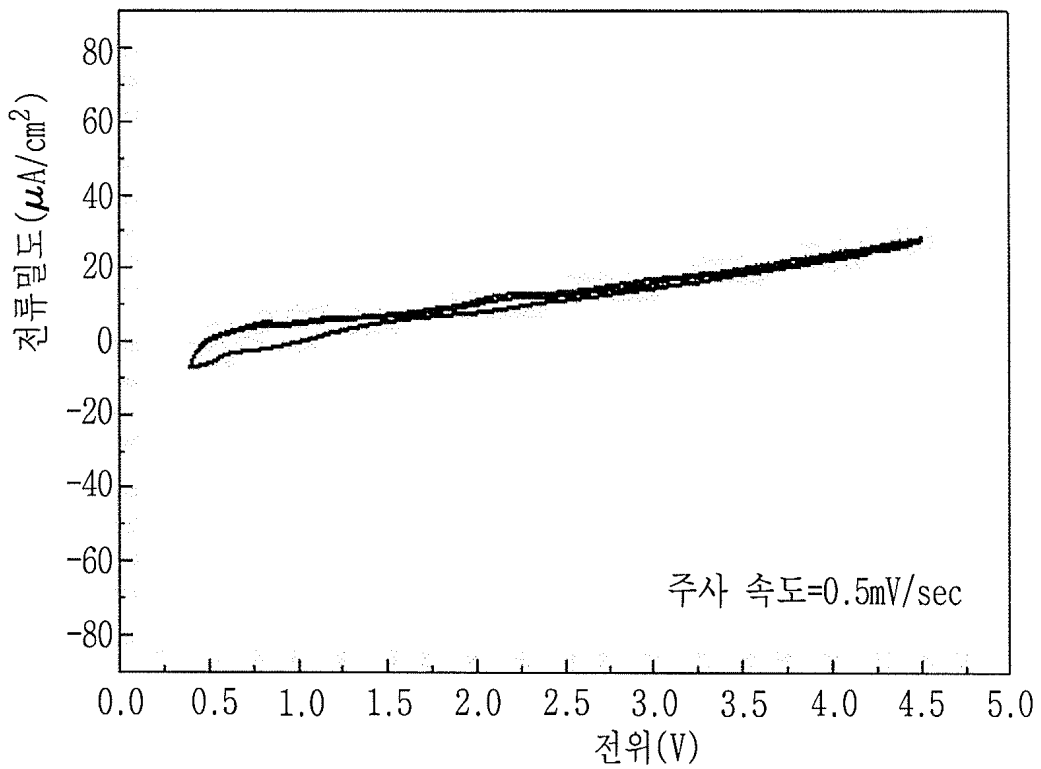
도면5



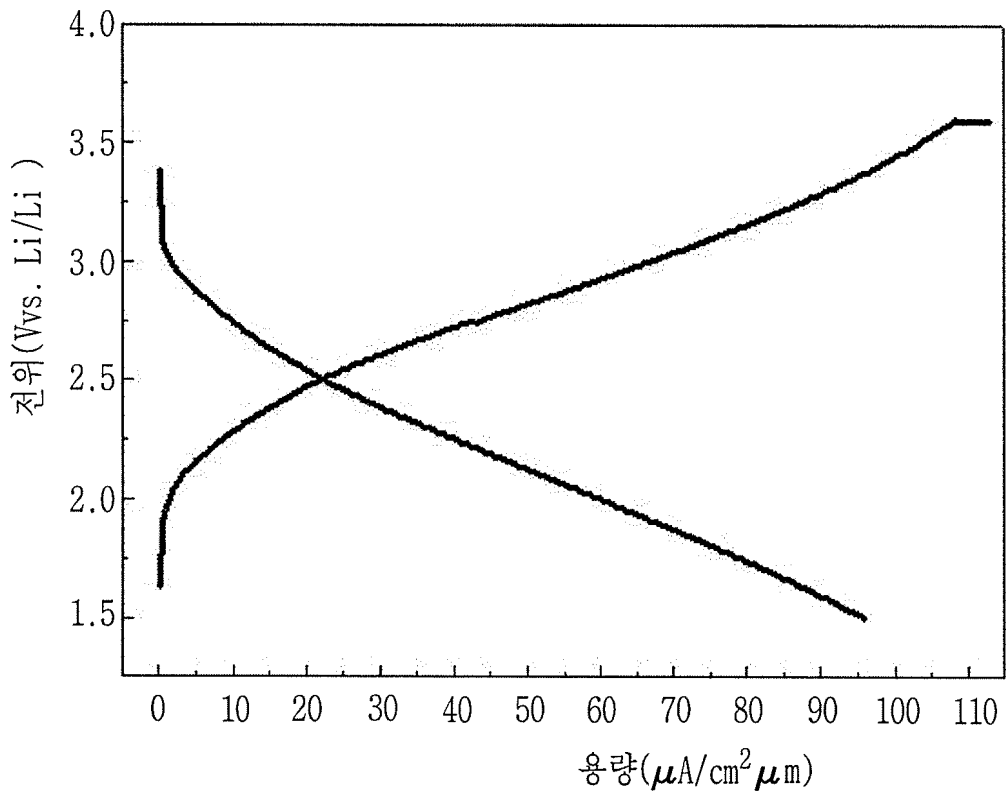
도면6



도면7



도면8



도면9

