

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0117656 (43) 공개일자 2012년10월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/66 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)		(71) 출원인 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(21) 출원번호 10-2012-0037490		(72) 발명자 쿠리키 카즈타카 일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
(22) 출원일자 2012년04월10일 심사청구일자 없음		
(30) 우선권주장 JP-P-2011-090685 2011년04월15일 일본(JP)		(74) 대리인 황의만

전체 청구항 수 : 총 19 항

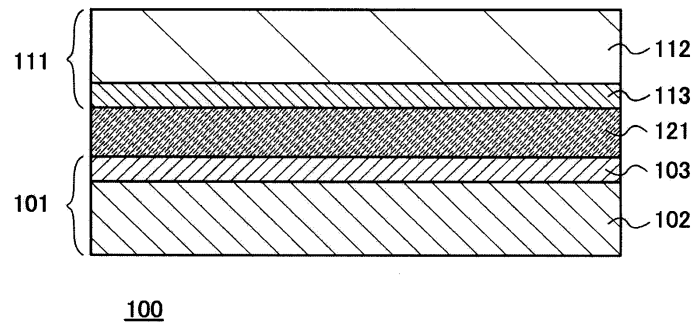
(54) 발명의 명칭 **축전 장치의 제작 방법**

(57) 요약

본 발명은, 코발트산 리튬이 분해되어 분해 생성물이 생성되는 것을 억제하는 것, 코발트산 리튬 중의 산소가 집전체와 반응하는 것을 억제하는 것, 충전 및 방전 용량이 큰 축전 장치를 얻는 것을 과제로 한다.

코발트산 리튬을 포함하는 타겟과, Ar을 포함하는 스퍼터링 가스를 사용한 스퍼터링법에 의하여 정극 집전체 위에 코발트산 리튬층을 형성할 때, 코발트산 리튬의 결정을 c축 배향시키면서, 또 산화 코발트가 생성되지 않는 온도로 상기 정극 집전체를 가열하는 축전 장치의 제작 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 정극 집전체의 가열 온도는 400℃ 이상 600℃ 미만이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

400℃ 이상 600℃ 미만의 온도로 정극 집전체를 가열하면서, 코발트산 리튬을 포함하는 타깃과, Ar을 포함하는 스퍼터링 가스를 사용한 스퍼터링법에 의하여, 상기 정극 집전체 위에 코발트산 리튬층을 형성하는 단계를 포함하는, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코발트산 리튬층에서 코발트산 리튬의 결정은 c축을 배향되고,

상기 정극 집전체를 가열할 때 산화 코발트는 생성되지 않는, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 정극 집전체의 재료는, 티타늄, 스테인리스, 백금, 알루미늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 정극 집전체의 재료는 티타늄인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 정극 집전체의 재료는 스테인리스인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 코발트산 리튬층을 형성하기 전에 기판 위에 상기 정극 집전체 및 부극 집전체를 형성하는 단계와;

상기 코발트산 리튬층을 덮고 상기 정극 집전체에 접하는 고체 전해질층을 형성하는 단계와;

상기 고체 전해질층과 상기 부극 집전체에 접하는 부극 활물질층을 형성하는 단계와;

상기 고체 전해질층과 상기 부극 활물질층을 덮고 상기 정극 집전체와 상기 부극 집전체에 접하는 보호막을 형성하는 단계를 더 포함하는, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 부극 집전체의 재료는 구리, 스테인리스, 철, 니켈로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 고체 전해질층의 재료는 Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Li_xPS_y , $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 중 하나이고,

x, y는 양의 실수인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 부극 활물질층의 재료는 TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Nb_2O_5 , NbTiO_x , WO_2 , MoO_2 , 실리콘, 실리콘 합금, 게르마늄, 게르마늄 합금, 주석, 주석 합금, 금속 리튬 중 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 보호막은 질화 실리콘막, 질화산화 실리콘막, 산화 실리콘막, 산화질화 실리콘막, 불소계 수지, DLC(Diamond Like Carbon) 중 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 코발트산 리튬층을 덮는 고체 전해질층을 형성하는 단계와;

상기 고체 전해질층에 접하는 부극 활물질층을 형성하는 단계와;

상기 부극 활물질층 위에 부극 집전체를 형성하는 단계와;

상기 정극 집전체, 상기 고체 전해질층, 상기 부극 활물질층, 및 상기 부극 집전체에 접하는 보호막을 형성하는 단계를 더 포함하는, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 12

400℃ 이상 600℃ 미만의 온도로 정극 집전체를 가열하면서, 코발트산 리튬을 포함하는 타겟과, Ar을 포함하는 스퍼터링 가스를 사용한 스퍼터링법에 의하여, 상기 정극 집전체로서 티타늄 및 스테인리스 중 어느 하나 위에 코발트산 리튬층을 형성하는 단계를 포함하는, 정극의 제작 방법.

청구항 13

제 12 항에 따른 상기 정극을 형성하는 단계를 포함하는, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 14

기관 위에 제 12 항에 따른 상기 정극 및 부극 집전체를 형성하는 단계와;

상기 코발트산 리튬층을 덮고 상기 정극 집전체에 접하는 고체 전해질층을 형성하는 단계와;

상기 고체 전해질층과 상기 부극 집전체에 접하는 부극 활물질층을 형성하는 단계와;

상기 고체 전해질층과 상기 부극 활물질층을 덮는 상기 정극 집전체와 상기 부극 집전체에 접하는 보호막을 형성하는 단계를 포함하는, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 부극 집전체의 재료는 구리, 스테인리스, 철, 니켈로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 고체 전해질층의 재료는 Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Li_xPS_y , $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 중 하나이고,

x, y는 양의 실수인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 부극 활물질층의 재료는 TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Nb_2O_5 , NbTiO_x , WO_2 , MoO_2 , 실리콘, 실리콘 합금, 게르마늄, 게르마늄 합금, 주석, 주석 합금, 금속 리튬 중 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 보호막은 질화 실리콘막, 질화산화 실리콘막, 산화 실리콘막, 산화질화 실리콘막, 불소계 수지, DLC(Diamond Like Carbon) 중 하나인, 축전 장치의 제작 방법.

청구항 19

제 12 항에 따른 상기 정극을 형성하는 단계와;

상기 코발트산 리튬층 위에 고체 전해질층을 형성하는 단계와;

상기 고체 전해질층에 접하는 부극 활물질층을 형성하는 단계와;

상기 부극 활물질층 위에 부극 집전체를 형성하는 단계와;

상기 정극 집전체, 상기 고체 전해질층, 상기 부극 활물질층, 및 상기 부극 집전체에 접하는 보호막을 형성하는 단계를 포함하는, 축전 장치의 제작 방법.

명세서

기술 분야

- [0001] 개시되는 발명의 일 형태는, 축전 장치의 제작 방법에 관한 것이다.
- [0002] 또한, 축전 장치란, 축전 기능을 갖는 소자 및 장치 전반을 가리킨다.

배경 기술

- [0003] 근년, 리튬 이온 2차 전지 및 리튬 이온 커패시터(capacitor) 등, 축전 장치의 개발이 행해지고 있다.
- [0004] 이에 따라, 리튬 이온 2차 전지의 정극(正極) 활물질(positive electrode active material)로서, 리튬을 안정적으로 공급할 수 있는 재료의 개발이 계속해서 행해지고 있다.
- [0005] 예를 들어, 리튬 공급원으로서 코발트산 리튬(LiCoO₂) 등, 리튬(Li) 및 코발트(Co)를 함유한 화합물 등이 알려져 있다(특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본국 특개2009-295514호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 특허문헌 1에서는, 정극 활물질로서 펄스 레이저 디포지션(Pulsed Laser Deposition)법으로 형성한 코발트산 리튬(LiCoO₂)이 사용된다. 특허문헌 1에 있어서 형성된 코발트산 리튬은 기판을 600℃로 가열하면서 에피택시얼 성장시킨 단결정 박막이다.
- [0008] 코발트산 리튬이 형성될 기판이 고온으로 가열되면, 코발트산 리튬이 분해되어 분해 생성물이 생성된다. 코발트산 리튬보다 분해 생성물이 많아지면, 축전 장치의 충전 및 방전 용량이 작아질 우려가 있다.
- [0009] 또한, 정극 집전체로서 티타늄을 사용하고, 집전체 위에 고온으로 코발트산 리튬을 형성한 경우, 코발트산 리튬 중의 산소가 정극 집전체 중의 티타늄과 반응하여 산화 티타늄으로 되게 된다. 정극 집전체 중의 티타늄이 산화되어, 산화 티타늄으로 되면, 정극 집전체의 저항이 높아질 우려가 있다. 또한, 코발트산 리튬으로부터 산소가 손실되면, 코발트산 리튬에 결정 결함이 생기거나, 코발트산 리튬의 결정 구조가 변화될 우려가 있다.
- [0010] 이상을 감안하여, 개시되는 발명의 일 형태는, 코발트산 리튬이 분해되어, 분해 생성물이 생성되는 것을 억제하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0011] 또한, 개시되는 발명의 일 형태는, 코발트산 리튬 중의 산소가 집전체와 반응하는 것을 억제하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0012] 또한, 개시되는 발명의 일 형태는, 충전 및 방전 용량이 큰 축전 장치를 얻는 것을 과제 중 하나로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 개시되는 발명의 일 형태에서는, 정극 활물질층을 형성하는 공정에 있어서, 상기 집전체를 400℃ 이상 600℃ 미만으로 가열하면서, 상기 정극 활물질층으로서 코발트산 리튬층을 형성한다. 이에 따라, 상기 집전체 표면에 대해서 수직 방향으로 c축 배향한 결정성 코발트산 리튬층을 형성할 수 있다.
- [0014] 정극 집전체를 400℃ 이상 600℃ 미만의 저온으로 가열하면서, 코발트산 리튬층을 형성하기 때문에, 코발트산

리튬이 분해되는 것을 억제할 수 있다. 코발트산 리튬이 분해되는 것을 억제하기 때문에, 분해 생성물이 생성되지 않는다.

[0015] 또한, 정극 집전체를 400℃ 이상 600℃ 미만의 저온으로 가열하면서, 코발트산 리튬층을 형성함으로써, 코발트산 리튬 층의 산소와 집전체가 반응하는 것을 억제할 수 있다. 이에 따라, 집전체의 저항이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 코발트산 리튬에 결정 결함이 생기는 것, 및 코발트산 리튬의 결정 구조가 변화되는 것을 억제할 수 있다.

[0016] 개시되는 발명의 일 형태에서는, 코발트산 리튬을 포함하는 타깃과, Ar을 포함하는 스퍼터링 가스를 사용한 스퍼터링법에 의하여 정극 집전체 위에 코발트산 리튬층을 형성할 때, 코발트산 리튬의 결정을 c축 배향시키면서, 또 산화 코발트가 생성되지 않는 온도로 상기 정극 집전체를 가열하고, 상기 정극 집전체의 가열 온도는 400℃ 이상 600℃ 미만인 것을 특징으로 하는 축전 장치의 제작 방법에 관한 것이다.

[0017] 개시되는 발명의 일 형태에 있어서, 상기 정극 집전체의 재료는, 티타늄, 스테인리스, 백금, 알루미늄 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 개시되는 발명의 일 형태에 의하여, 코발트산 리튬이 분해되어 분해 생성물이 생성되는 것을 억제할 수 있다.

[0019] 또한, 개시되는 발명의 일 형태에 의하여, 코발트산 리튬 층의 산소가 집전체와 반응하는 것을 억제할 수 있다.

[0020] 또한, 개시되는 발명의 일 형태에 의하여, 충전 및 방전 용량이 큰 축전 장치를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 축전 장치의 단면도.

도 2는 XRD 측정의 결과를 도시한 도면.

도 3은 XRD 측정의 결과를 도시한 도면.

도 4는 TEM에 의한 관찰 결과를 도시한 도면.

도 5(A) 내지 도 5(C)는 용량과 충전 및 방전 전압의 관계를 도시한 도면.

도 6(A) 및 도 6(B)는 XRD 측정의 결과를 도시한 도면.

도 7(A) 및 도 7(B)는 용량과 충전 및 방전 전압의 관계를 도시한 도면.

도 8(A) 및 도 8(B)는 XRD 측정의 결과를 도시한 도면.

도 9(A) 내지 도 9(C)는 축전 장치의 단면도.

도 10은 전자선 회절 측정의 결과를 도시한 도면.

도 11은 용량과 충전 및 방전 전압의 관계를 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 명세서에 개시되는 발명의 실시형태에 대해서, 도면을 참조하여 설명한다. 다만, 본 명세서에 개시된 발명은 많은 상이한 형태로 실시할 수 있고, 본 명세서에 개시된 발명의 취지 및 그 범위에서 이탈하지 않고 그 형태 및 상세한 내용을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 이하에 나타내는 도면에 있어서, 동일 부분 또는 같은 기능을 갖는 부분에는 동일 부호를 붙이고 반복 설명은 생략한다.

[0023] 또한, 도면 등에 있어서 도시된 각 구성의, 위치, 크기, 범위 등은, 설명을 쉽게 이해하기 위하여, 실제의 위치, 크기, 범위 등을 도시하지 않은 경우가 있다. 따라서, 개시되는 발명은, 반드시 도면 등에 개시된 위치, 크기, 범위 등에 한정되지 않는다.

- [0024] 또한, 본 명세서 등에 기재되는 “제 1” “제 2” “제 3” 등의 서수사는 구성 요소의 혼동을 피하기 위하여 붙이는 것이고, 수적으로 한정하는 것은 아닌 것을 부기한다.
- [0025] (실시형태 1)
- [0026] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 축전 장치 및 그 제작 방법에 대하여 설명한다.
- [0027] 본 실시형태의 축전 장치에 대하여 도 1을 사용하여 설명한다. 여기서는, 축전 장치로서는, 2차 전지의 단면 구조에 대하여, 이하에 설명한다.
- [0028] 2차 전지로서, 리튬 함유 금속 산화물을 사용한 리튬 이온 전지는 용량이 크고, 안전성(安全性)이 높다. 여기서는, 2차 전지의 대표적인 예인 리튬 이온 전지의 구조에 대하여 설명한다.
- [0029] 도 1은 축전 장치(100)의 단면도이다.
- [0030] 축전 장치(100)는, 부극(負極)(101)과, 정극(111)과, 부극(101) 및 정극(111)으로 협지(挾持)된 전해질(121)로 구성된다. 또한, 부극(101)은 부극 집전체(102) 및 부극 활물질층(103)으로 구성되어도 좋다. 정극(111)은 정극 집전체(112) 및 정극 활물질층(113)으로 구성되어도 좋다. 또한, 전해질(121)은 세퍼레이터에 유지되어 있다. 또한, 세퍼레이터는 부극 활물질층(103) 및 정극 활물질층(113)과 접한다.
- [0031] 부극 집전체(102) 및 정극 집전체(112)는 각각 다른 외부 단자와 접속한다. 또한, 부극(101)과 전해질(121)을 포함한 세퍼레이터 및 정극(111)은 도시되지 않은 외장 부재로 덮여 있다.
- [0032] 또한, 활물질이란 캐리어인 이온의 삽입 및 탈리에 관한 물질을 가리킨다. 도포법에 의하여 정극 및 부극 등의 전극을 제작하는 경우에는, 표면에 탄소층이 형성된 활물질과 함께 도전조제나 바인더, 용매 등의 다른 재료를 혼합한 것을 활물질층으로서 집전체 위에 형성하는 경우가 있다. 이 경우, 활물질과 활물질층은 구별된다.
- [0033] 정극 집전체(112) 위에 정극 활물질층(113)을 형성함으로써, 정극(111)을 형성한다. 또한, 부극 집전체(102) 위에 부극 활물질층(103)을 형성함으로써, 부극(101)을 형성한다. 나중에 서술하지만, 부극 활물질층(103)이 부극 집전체(102)로서 충분한 도전성을 갖는 경우에는, 부극 활물질층(103) 단체(單體)를 부극(101)으로 하여도 좋다. 정극 활물질층(113) 및 부극 활물질층(103) 사이에 전해질(121)을 협지시킴으로써, 축전 장치(100)를 제작한다.
- [0034] 또한, 상술한 바와 같이, 전해질(121)은 세퍼레이터에 유지되어도 좋고, 나중에 서술하는 바와 같이, 세퍼레이터가 필요 없는 경우에는, 전해질(121) 자체를 정극(111) 및 부극(101) 사이, 더 구체적으로는 정극 활물질층(113) 및 부극 활물질층(103) 사이에 배치한다.
- [0035] 본 실시형태에 나타난 축전 장치(100)에 포함된 정극(111)에 대하여 설명한다.
- [0036] 정극 집전체(112)는 티타늄, 스테인리스, 백금, 알루미늄, 구리 등의 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한, 상기 도전성이 높은 재료를 적층하여도 좋다. 또한, 정극 집전체(112)는, 박(箔) 형상, 판 형상, 막 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 정극 집전체(112)로서 막 두께 100 μm 의 티타늄막 또는 스테인리스막을 사용한다.
- [0037] 정극 활물질층(113)으로서, 코발트산 리튬(LiCoO_2)층을 사용한다. 상기 코발트산 리튬(LiCoO_2)층은 정극 집전체(112)를 400℃ 이상 600℃ 미만의 온도로 가열하면서, 스퍼터링법에 의하여 형성된다. 상기 스퍼터링법으로는, 코발트산 리튬을 타겟으로 하고, 정극 집전체(112)로서 사용하는 티타늄막 또는 스테인리스막 위에 코발트산 리튬층을 막 두께 100nm 이상 100 μm 이하로 형성한다.
- [0038] 본 실시형태에 있어서, 스퍼터링 장치로서 "스퍼터링 장치 EB1000"(Canon ANELVA Corporation 제작)을 사용하여, 주파수 13.56MHz, 전력 30W, 압력 0.5Pa, 아르곤(Ar) 유량 10sccm, 기판(정극 집전체(112)) 및 타겟 간 거리 75mm, 기판 회전 속도 5rpm로 형성하였다. 또한, 정극 집전체(112)의 온도로서 정극 집전체(112)를 가열하는 히터의 온도를 측정하였다.
- [0039] 정극 집전체(112)를 400℃ 이상 600℃ 미만의 온도로 가열하면서, 스퍼터링법에 의하여 코발트산 리튬층을 형성하면, 상기 코발트산 리튬층은 c축 배향된 결정성 코발트산 리튬층이 된다.
- [0040] 정극 집전체(112)로서 두께 100 μm 의 티타늄막을 사용하고, 정극 집전체(112)를 300℃, 400℃, 500℃로 가열하

며, 정극 활물질층(113)인 코발트산 리튬층을 100nm의 두께로 형성한 경우의 X선 회절계(X-ray diffractometer: XRD)에 의한 측정 결과를 도 2에서 도시하였다. 도 2에 있어서, 동그라미(○)는 코발트산 리튬 유래의 피크, 삼각형(△)은 티타늄 유래의 피크를 나타낸 것이다.

- [0041] 도 2에 있어서, 정극 집전체(112)를 400℃ 및 500℃로 가열하면서 형성한 코발트산 리튬층에는, (003)면의 피크 및 (006)면의 피크가 보인다. (003)면의 피크 및 (006)면의 피크가 보인다는 것은, 코발트산 리튬층이 정극 집전체(112) 표면에 대하여 수직 방향으로 c축 배향된 상태인 것을 나타낸다.
- [0042] 한편, 정극 집전체(112)를 300℃로 가열하면서 형성한 코발트산 리튬층에는, (003)면의 피크도 보이지 않는다. 즉, 정극 집전체(112)를 300℃로 가열하면서 형성한 코발트산 리튬층에서는, 정극 집전체(112) 표면에 대하여 c축 배향되지 않은 상태인 것을 나타낸다.
- [0043] 도 3에서 정극 집전체(112)로서 스테인리스(SUS316L)를 사용한 경우의 XRD에 의한 측정 결과를 도시하였다.
- [0044] 도 3에서는, 정극 집전체(112)로서 막 두께 100 μm의 스테인리스막을 사용하고, 정극 집전체(112)를 500℃로 가열하면서, 정극 활물질층(113)으로서 코발트산 리튬층을 막 두께 300nm로 형성하였다.
- [0045] 도 3에서 코발트산 리튬층을 XRD로 측정한 결과를 도시하였다. 도 3에 있어서, 동그라미(○)는 코발트산 리튬 유래의 피크, 사각형(□)은 스테인리스에 함유된 철(Fe) 또는 크롬(Cr) 유래의 피크를 나타낸 것이다.
- [0046] 도 3에서 도시한 바와 같이, 정극 집전체(112)가 스테인리스막이라도, 코발트산 리튬층에는 (003)면의 피크 및 (006)면의 피크가 관측되었다. 상술한 바와 같이, (003)면의 피크 및 (006)면의 피크가 관측되는 것은 코발트산 리튬층이 정극 집전체(112) 표면에 대하여 수직 방향으로 c축 배향한다는 것을 나타낸다.
- [0047] 상술한 XRD 측정에 의하여, 정극 집전체(112)를 400℃ 및 500℃로 가열하면서 형성한 코발트산 리튬층은, 정극 집전체(112) 표면에 대하여 수직 방향으로 c축 배향한 결정성 코발트산 리튬층인 것이 제시되었다. 또한, 도 2를 보면 알 수 있듯이 코발트산 리튬의 분해 생성물의 피크는 검출되지 않았다. 따라서, 정극 집전체(112)를 400℃ 및 500℃로 가열하면서 형성한 코발트산 리튬층은, 가열에 의하여 분해되지 않고, 분해 생성물이 생성되지 않은 것이 제시되었다. 또한, 도 2를 보면 알 수 있듯이, 티타늄 유래의 피크가 검출되었지만, 산화 티타늄 유래의 피크는 검출되지 않았다. 따라서, 정극 집전체(112)로서 사용한 티타늄막과 코발트산 리튬층은 반응하지 않았다.
- [0048] 도 6(A) 및 도 6(B)에서, 성막시에 가열하지 않으며 형성하고, 형성한 후에 고온(600℃)으로 가열하였을 때의 코발트산 리튬의 XRD 측정의 결과를 도시하였다.
- [0049] 정극 집전체(112)로서 막 두께 100 μm의 티타늄막을 사용하고, 정극 집전체(112)를 가열하지 않고 정극 활물질층(113)으로서 코발트산 리튬층을 막 두께 100nm로 형성하였다. 코발트산 리튬층을 형성한 후, 질소 및 아르곤 분위기 중에서 600℃로 20시간 가열한 경우의 XRD 측정 결과를 도 6(A)에서 도시하고, 진공 분위기 중에서 600℃로 60시간 가열한 경우의 XRD 측정 결과를 도 6(B)에서 도시하였다. 도 6(A) 및 도 6(B)에 있어서, 동그라미(○)는 코발트산 리튬 유래의 피크, 삼각형(△)은 티타늄 유래의 피크, 가위표(×)는 산화 티타늄(TiO₂) 유래의 피크를 나타낸다.
- [0050] 도 6(A)에서는, 코발트산 리튬의 (012)면의 피크 및 (113)면의 피크가 검출되었다. (012)면의 피크 및 (113)면의 피크가 검출된 것은 상기 코발트산 리튬이 c축 배향되지 않은 것을 나타낸다.
- [0051] 또한, 도 6(B)에서는 코발트산 리튬의 (012)면의 피크 및 (104)면의 피크가 검출되었다. 코발트산 리튬의 (012)면의 피크 및 (104)면의 피크가 검출된 것은 상기 코발트산 리튬이 c축 배향되지 않은 것을 나타낸다.
- [0052] 도 6(A) 및 도 6(B)의 강도(Intensity) 0부근을 확대한 도면을 각각 도 8(A) 및 도 8(B)에서 도시하였다. 또한, 도 8(A) 및 도 8(B)에 있어서 다이아몬드형(◇)은 산화 코발트(Co₃O₄) 유래의 피크를 나타낸다.
- [0053] 도 8(A) 및 도 8(B)에서 도시한 바와 같이, 600℃로 코발트산 리튬을 가열하면, 코발트산 리튬이 분해되어, 분해 생성물인 산화 코발트가 생성된다. 이와 같이, 분해 생성물이 생성되고, 코발트산 리튬보다 많아지면, 충전 및 방전 용량이 작아질 우려가 있다. 실제로 충전 및 방전 용량의 측정을 행한 결과에 대해서는, 나중에 서술하기로 한다.
- [0054] 또한, 도 6(A) 및 도 6(B)의 양쪽에 있어서 산화 티타늄(TiO₂) 유래의 피크가 검출되었다. 상술한 바와 같이, 산화 티타늄은 코발트산 리튬 중의 산소가 집전체의 티타늄과 반응하여 형성된 것이다. 이와 같이, 집전체의

티타늄이 산화 티타늄이 되면 집전체의 저항이 높아진다. 또한, 코발트산 리튬으로부터 산소가 추출됨으로써, 코발트산 리튬에 결정 결함이 생기거나, 또는 코발트산 리튬의 결정 구조가 변화하게 된다.

- [0055] 따라서, 도 6(A) 및 도 6(B)에 의하여, 고온(600℃)으로 가열된 코발트산 리튬은 분해되어 분해 생성물이 생성되는 것, c축으로 배향하지 않는 것, 및 집전체인 티타늄과 반응하는 것이 제시되었다.
- [0056] 도 10에 정극 집전체(112)로서, 막 두께 100 μm의 티타늄(Ti)막을 사용하고, 정극 집전체(112)를 500℃로 가열하면서 정극 활물질층(113)으로서 코발트산 리튬(LiCoO₂)층을 스퍼터링법으로 두께 300nm로 형성한 정극(111)을 전자선 회절로 관찰한 결과를 도시하였다.
- [0057] 도 10에서 도시한 바와 같이, 전자선 회절 스폿의 귀속 및 입사 방위를 동정하였다. (000) 스폿을 기점(基点)으로 평행 사변형을 형성하는 3개의 회절 스폿의 위치 관계에 있어서, [0001] 방향에서 관찰하였을 때 얻은 회절 스폿의 위치 관계와 일치하였다. 이로써, 본 실시형태의 코발트산 리튬층이 c축으로 배향하고 있는 것이 증명되었다.
- [0058] 도 4에서, 도 10과 마찬가지로 형성한 정극(111)의 투과형 전자 현미경(TEM: Transmission Electron Microscope)으로 관찰한 결과를 도시하였다.
- [0059] 도 4에는, 티타늄(Ti)막 표면에 대하여 수직 방향으로 연장된 코발트산 리튬(LiCoO₂)의 기둥 형상 결정립이 관찰되었다.
- [0060] 이상, 본 실시형태에 의하여, 코발트산 리튬이 분해되어, 분해 생성물이 생성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0061] 또한, 본 실시형태에 의하여, 코발트산 리튬 중의 산소가 집전체와 반응하는 것을 억제할 수 있다.
- [0062] 다음에, 본 실시형태에 나타난 축전 장치(100)에 포함된 부극(101)에 대하여 설명한다.
- [0063] 부극 집전체(102)는, 구리, 스테인리스, 철, 니켈 등의 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 부극 집전체(102)는, 박 형상, 판 형상, 막 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다.
- [0064] 부극 활물질층(103)에는, 리튬 이온의 흡장(吸藏) 및 방출이 가능한 재료를 사용한다. 대표적으로는, 리튬, 알루미늄, 흑연, 실리콘, 주석, 게르마늄 등이 사용된다. 부극 활물질층(103)이 부극 집전체(102)로서 충분히 기능할 수 있는 도전성을 갖는 경우에는, 부극 활물질층(103)이 부극 집전체(102)를 겸하여도 좋다. 즉, 부극 활물질층(103)이 부극 집전체(102)로서 충분히 기능할 수 있는 도전성을 갖는 경우에는, 부극 활물질층(103)을 단체로 부극(101)으로서 사용하여도 좋다.
- [0065] 또한, 흑연과 비교하면, 게르마늄, 실리콘, 리튬, 알루미늄의 이론 리튬 흡장(吸藏) 용량이 크다. 흡장 용량이 크면, 작은 면적이라도 충분하게 충전 및 방전을 행할 수 있고, 부극으로서 기능하기 때문에 비용의 절감 및 2차 전지의 소형화로 이어진다. 다만, 실리콘 등은 리튬을 흡장하여 체적이 4배 정도까지 증가하기 때문에, 재료 자체가 취약(脆弱)화하는 것에 충분히 조심해야 된다.
- [0066] 또는, 부극 활물질층(103)으로서 리튬이 아닌 재료를 사용한 경우, 부극 활물질층(103)에 리튬을 프리 도핑(pre-doping)하여도 좋다. 리튬을 프리 도핑하는 방법으로서, 스퍼터링법에 의하여 부극 활물질층(103) 표면 위에 리튬층을 형성하여도 좋다. 또는 부극 활물질층(103) 표면 위에 리튬 박(箔)을 배치함으로써 부극 활물질층(103)에 리튬을 프리 도핑할 수 있다. 또한, 본 명세서에서는, 부극 활물질층에 리튬을 프리 도핑한 것도 부극 활물질층이라고 부른다.
- [0067] 부극 활물질층(103)의 두께는 100nm 이상 100 μm 이하에서 원하는 두께를 선택한다.
- [0068] 또한, 부극 활물질층(103)에는 바인더, 도전조제를 가져도 좋다. 또한, 부극 활물질층(103) 표면에 전해질(121)과의 접촉성을 개선하기 위한 층을 형성하여도 좋다.
- [0069] 또한, 상기 바인더로서는, 다당류, 열가소성 수지 또는 고무 탄성을 갖는 폴리머 등을 들 수 있다. 예를 들어, 전분, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer), 술폰화 EPDM, 스티렌부타디엔고무, 부타디엔고무, 불소고무 등을 사용할 수 있다. 그 이외에 폴리이미드나 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 옥사이드 등을 사용하여도 좋다.
- [0070] 도전조제는, 그 재료 자체가 전자 도전체이며, 축전 장치 내에서 다른 물질과 화학 변화를 일으키지 않는 것이 라면 좋다. 예를 들어, 흑연(黑鉛), 탄소 섬유, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, VGCF(상표 등록) 등의 탄소계

재료, 구리, 니켈, 알루미늄 또는 은 등 금속 재료 또는 이들의 혼합물의 분말이나 섬유 등이 그것에 상당한다. 도전조제란 활물질들 사이의 도전성을 도와주는 물질이고, 떨어진 활물질들 사이에 충전되어 활물질들이 도통되게 하는 재료이다.

- [0071] 본 실시형태의 부극 활물질층(103)은 상술한 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료를 부극 집전체(102) 위에 스퍼터링법 등으로 막으로서 형성하여도 좋다. 또한, 상술한 바와 같이, 상기 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료로 형성된 막에 리튬을 프리 도핑하여도 좋다.
- [0072] 또는, 상술한 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료, 바인더, 도전조제, 및 유기 용제를 혼합하여 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리를 부극 집전체(102) 위에 형성하고, 건조, 및 소성을 행함으로써, 본 실시형태의 부극 활물질층(103)을 형성하여도 좋다. 이와 같이, 본 실시형태의 부극 활물질층(103)을 형성한 경우에도, 슬러리 형성, 건조, 및 소성을 행한 후, 리튬을 프리 도핑하여도 좋다.
- [0073] 다음에, 본 실시형태에 나타난 충전 장치(100)에 포함된 전해질(121)에 대하여 설명한다.
- [0074] 전해질(121)의 용질은, 캐리어 이온인 리튬 이온을 이송할 수 있고, 또 리튬 이온이 안정적으로 존재하는 재료를 적절히 사용한다.
- [0075] 전해질(121)의 용질의 대표적인 예로서는, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등의 리튬염을 들 수 있다.
- [0076] 또한, 전해질(121)의 용매로서는, 리튬 이온의 이송이 가능한 재료를 사용한다. 전해질(121)의 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매(aprotic organic solvent)가 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매의 대표적인 예로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, γ -부티로락톤, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등이 있고, 이들의 하나 또는 복수를 사용할 수 있다.
- [0077] 전해질(121)의 용매가 점성이 낮은 액체인 경우, 전해질(121)을 후술하는 세퍼레이터에 함침시켜, 상기 세퍼레이터를 정극(111) 및 부극(101) 사이, 보다 구체적으로는 부극 활물질층(103) 및 정극 활물질층(113)과 접하도록 배치한다.
- [0078] 또한, 전해질(121)의 용매 대신에 겔(gel)을 사용함으로써, 누액성(liquid leakage)을 포함한 안정성이 높아진다. 또한, 리튬 이온 2차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다. 겔화의 대표적인 예로서는, 실리콘겔, 아크릴겔, 아크릴로니트릴겔, 폴리에틸렌옥사이드겔, 폴리프로필렌옥사이드겔, 불소계 폴리머겔 등이 있다.
- [0079] 이와 같이, 전해질(121)의 용매 대신에 겔을 사용한 경우, 반드시 세퍼레이터를 제공할 필요는 없다. 세퍼레이터의 유무는 상기 겔에 따라 결정하면 좋다. 세퍼레이터를 제공하지 않은 경우에는, 전해질(121) 자체를 세퍼레이터 대신에 정극(111) 및 부극(101) 사이, 보다 구체적으로는 부극 활물질층(103) 및 정극 활물질층(113)과 접하도록 배치한다.
- [0080] 또한, 전해질(121)로서, Li_3PO_4 등의 고체 전해질을 사용할 수 있다. 이와 같은 고체 전해질을 전해질(121)로서 사용한 경우에도, 전해질(121) 자체를 정극(111) 및 부극(101) 사이에 배치할 수 있다.
- [0081] 세퍼레이터는, 절연성의 다공체(多孔體)를 사용한다. 세퍼레이터의 대표적인 예로서는, 셀룰로오스(종이), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등이 있다.
- [0082] 이하에, 상술한 충전 장치의 충전 및 방전 특성에 대하여 도 5(A) 내지 도 5(C)를 사용하여 설명한다.
- [0083] 본 실시형태의 충전 장치에서는, 정극 집전체(112)로서 막 두께 100 μm 의 티타늄막을 사용하고, 정극 집전체(112)를 300℃, 400℃, 500℃로 가열하면서 정극 활물질층(113)으로서 코발트산 리튬층을 막 두께 100nm로 형성한 정극(111)을 사용하였다. 또한, 상기 코발트산 리튬층의 XRD 측정의 결과는 도 2에 도시되었다.
- [0084] 본 실시형태의 충전 장치의 충전 및 방전 측정은, 충방전 시험 장치 TOSCAT-3100(TOYO SYSTEM Co., LTD제)을 사용하여 행하였다. 측정 전압은 2.5V 내지 4.2V의 범위로 설정하였다. 충전시에는, 소정의 전류값으로 충전을 행하고, 상기 전류값으로 소정의 전압(본 실시형태에서는 4.2V)까지 도달한 후에는, 상기 소정의 전압으로 충전을 유지한 정전류 정전압(CCCV) 측정을 행하였다. 또한, 방전시에는 소정의 전류값으로 충전을 행하는 정전류(CC) 측정을 행하였다.
- [0085] 정전류의 전류값은 1 μA , 정전압으로 고정한 후에는 전류값이 0.1 μA 가 되었을 때 측정을 종료하였다. 또한, 충전 및 방전의 중지 시간은 2시간으로 하였다. 또한, 본 전류의 충전 및 방전 측정은 정전류의 충전 및 방전

을 3번 행한 후에 행해졌다.

- [0086] 또한, 본 실시형태의 축전 장치에서는, 부극 활물질층(103)으로서 금속 리튬(Li)막을 사용하였다. 금속 리튬(Li)막은 집전체로서도 기능하기 때문에, 부극(101)으로서는 상기 금속 리튬(Li)막만을 사용하였다. 또한, 전해질(121)의 용질로서 LiPF_6 , 전해질(121)의 용매로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 사용한다. 또한, 전해질(121)을 함유한 세퍼레이터로서 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0087] 도 5(A), 도 5(B), 도 5(C) 각각에서, 상술한 가열 온도가 300℃, 400℃, 500℃일 때의 용량, 및 충전 및 방전 전압의 관계를 도시하였다. 또한, 각각의 가열 온도에 있어서의 최대 방전 용량은, 98.7mAh/g, 94mAh/g, 70.2mAh/g이었다.
- [0088] 또한, 방전 곡선에 있어서, 도 5(B)에서는, 방전 전압 3.6V 내지 3.7V에, 도 5(C)에서는 방전 전압 3.5V 내지 3.6V에 파형의 변위점이 관찰되었다. 한편, 도 5(A)에서는 변위점은 관찰되지 않았다. 이것은, 도 5(A)(300℃)와, 도 5(B)(400℃), 도 5(C)(500℃)에서는 서로 다른 충전 및 방전 반응이 일어나고 있기 때문이다.
- [0089] 도 7(A) 및 도 7(B)에서 각각, 도 6(A) 및 도 6(B)에서 사용한 코발트산 리튬층을 정극 활물질층(113)으로서 사용한 축전 장치의 용량, 및 충전 및 방전 전압의 관계를 도시하였다. 또한, 도 7(A) 및 도 7(B)에서 사용한 축전 장치의 최대 방전 용량은 각각 9.6mAh/g 및 12mAh/g이었다.
- [0090] 도 11에서, 정극 집전체(112)인 막 두께 100 μm 의 티타늄막을 600℃로 가열하면서 정극 활물질층(113)인 코발트산 리튬층을 막 두께 100nm로 형성한 정극(111)을 사용한 축전 장치의 용량 및, 충전 및 방전 전압의 관계를 도시하였다. 도 11에서 최대 방전 용량은 47mAh/g이었다.
- [0091] 도 11에서 도시한 바와 같이, 600℃로 가열하면서 형성한 코발트산 리튬층을 정극 집전체(112)로서 사용한 축전 장치는, 충전 및 방전 용량, 특히 방전 용량이 작은 것이 제시되었다. 그 충전 및 방전 용량은 저온(400℃ 이상 600℃ 미만, 보다 구체적으로는 400℃(도 5(B)) 및 500℃(도 5(C)))보다 작다. 또한, 도 7(A) 및 도 7(B)에서 도시한 바와 같이, 형성한 후에 고온(600℃)으로 가열된 코발트산 리튬층을 정극 활물질층(113)으로서 사용한 축전 장치는, 충전 및 방전 용량이 저온(400℃ 이상 600℃ 미만, 보다 구체적으로는 400℃(도 5(B)) 및 500℃(도 5(C)))보다 작다. 이와 같이, 고온(600℃)으로 형성된 코발트산 리튬층, 또는 고온(600℃)으로 가열된 코발트산 리튬층을 정극 활물질층(113)으로서 사용한 축전 장치의 충전 및 방전 용량이, 저온(400℃ 이상 600℃ 미만, 보다 구체적으로는 400℃ 및 500℃)으로 가열된 코발트산 리튬층을 정극 활물질층(113)으로서 사용한 축전 장치의 충전 및 방전 용량보다 작은 이유는, 코발트산 리튬층이 분해되어 분해 생성물, 예를 들어 산화코발트가 생성되었기 때문이다.
- [0092] 따라서, 본 실시형태에서 서술한 바와 같이, 저온(400℃ 이상 600℃ 미만, 보다 구체적으로는 400℃ 및 500℃)으로 가열 형성된 코발트산 리튬층을 정극 활물질층(113)으로서 사용함으로써, 충전 및 방전 용량이 큰 축전 장치를 얻을 수 있다.
- [0093] 이상, 본 실시형태에 의하여, 코발트산 리튬이 분해되어, 분해 생성물이 생성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0094] 이상, 본 실시형태에 의하여, 코발트산 리튬 중의 산소가 집전체와 반응하는 것을 억제할 수 있다.
- [0095] 또한, 본 실시형태에 의하여, 충전 및 방전 용량이 큰 축전 장치를 얻을 수 있다.
- [0096] (실시형태 2)
- [0097] 본 실시형태에서는, 실시형태 1과는 다른 구조를 갖는 축전 장치에 대하여 설명한다.
- [0098] 도 9(A)에서 도시한 축전 장치는, 기판(201), 기판(201) 위에 정극 집전체(202) 및 부극 집전체(204)를 갖는다. 기판(201) 및 정극 집전체(202) 위에는, 정극 활물질층(203)이 형성되어 있다. 또한, 정극 집전체(202)와 접하고 정극 활물질층(203)을 덮어, 고체 전해질층(206)이 형성되어 있다. 또한, 고체 전해질층(206)과 부극 집전체(204)에 접하여 부극 활물질층(205)이 형성되어 있다. 고체 전해질층(206) 및 부극 활물질층(205)을 덮어 정극 집전체(202) 및 부극 집전체(204)에 접하여 보호막(207)이 형성되어 있다.
- [0099] 도 9(B)에서 도시한 축전 장치는, 기판(211), 기판(211) 위에 고체 전해질층(216), 고체 전해질층(216)과 접하여 정극 활물질층(213) 및 부극 활물질층(215)이 형성되어 있다. 정극 활물질층(213) 위에 형성되고, 고체 전

해질층(216)과 접하여 정극 집전체(212), 부극 활물질층(215) 위에 형성되고, 고체 전해질층(216)과 접하여 부극 집전체(214)가 형성되어 있다. 고체 전해질층(216)을 덮어, 보호막(217)이 형성되어 있다.

[0100] 도 9(C)에서 도시한 축전 장치는, 정극 집전체(221) 위에 정극 활물질층(222)이 형성되어 있다. 정극 활물질층(222)을 덮어 고체 전해질층(225)이 형성되어 있다. 고체 전해질층(225) 위에 부극 활물질층(224) 및 부극 집전체(223)가 형성되어 있다. 정극 집전체(221) 위에 고체 전해질층(225) 및 부극 활물질층(224)을 덮어 부극 집전체(223)에 접하여 보호막(226)이 형성되어 있다.

[0101] 도 9(A)의 기관(201) 및 도 9(B)의 기관(211)은 예를 들어 유리 기관, 석영 기관, 마이카(mica) 기관을 사용한다.

[0102] 도 9(A)의 정극 집전체(202), 도 9(B)의 정극 집전체(212), 도 9(C)의 정극 집전체(221)는 실시형태 1의 정극 집전체(112)와 마찬가지로다.

[0103] 또한, 도 9(A)의 정극 활물질층(203), 도 9(B)의 정극 활물질층(213), 도 9(C)의 정극 활물질층(222)은 실시형태 1의 정극 활물질층(113)과 마찬가지로다.

[0104] 또한, 도 9(A)의 부극 집전체(204), 도 9(B)의 부극 집전체(214), 도 9(C)의 부극 집전체(223)는 실시형태 1의 부극 집전체(102)와 마찬가지로다.

[0105] 도 9(A)의 부극 활물질층(205), 도 9(B)의 부극 활물질층(215), 도 9(C)의 부극 활물질층(224)의 재료로서, TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Nb_2O_5 , NbTiO_x , WO_2 , MoO_2 , 실리콘 및 실리콘 합금, 게르마늄 및 게르마늄 합금, 주석 및 주석 합금, 금속 리튬을 사용할 수 있다(상기 x는 양의 실수). 이들 재료를 사용하여 PVD(스퍼터링, 증착)법, PLD(펄스 레이저)법, AD(에어로졸 디포지션)법에 의하여 막 형상의 상기 부극 활물질층을 형성한다.

[0106] 도 9(A)의 부극 활물질층(205), 도 9(B)의 부극 활물질층(215), 도 9(C)의 부극 활물질층(224)의 막 두께는, 100nm 이상 100 μ m 이하의 범위에서 원하는 두께를 선택한다.

[0107] 또한, 도 9(A)의 부극 활물질층(205), 도 9(B)의 부극 활물질층(215), 도 9(C)의 부극 활물질층(224)의 재료로서, 금속 리튬 이외의 재료를 사용하는 경우, 리튬을 프리 도핑하여도 좋다. 예를 들어, 증착법을 사용하여 상술한 부극 활물질층을 형성하는 경우, 증착원으로서 상술한 재료 및 리튬을 사용하여 상술한 부극 활물질층에 리튬을 프리 도핑하면 좋다. 또한, 본 명세서에서는, 부극 활물질층에 리튬을 프리 도핑한 것도 부극 활물질층이라고 부른다.

[0108] 또한, 상기 부극 활물질층 표면에 고체 전해질층과의 접촉성을 개선시키기 위한 층을 형성하여도 좋다.

[0109] 도 9(A)의 고체 전해질층(206), 도 9(B)의 고체 전해질층(216), 도 9(C)의 고체 전해질층(225)의 재료로서, Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-xN}_x$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등의 산화물 재료, Li_xPSy , $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등의 황화물 재료를 사용할 수 있다(상기 x, y는 양의 실수).

[0110] 이들 재료를 사용하고, 증착법, PVD(스퍼터링, 증착)법, PLD(펄스 레이저)법, AD(에어로졸 디포지션)법에 의하여 상기 고체 전해질층을 형성한다. 또한, 상기 고체 전해질층의 형상은 막 형상, 펠릿 형상, 판 형상이라면 좋다.

[0111] 도 9(A)의 보호막(207), 도 9(B)의 보호막(217), 도 9(C)의 보호막(226)으로서 질화 실리콘막, 질화산화 실리콘막, 산화 실리콘막, 산화질화 실리콘막, 불소계 수지, DLC(Diamond Like Carbon)를 사용할 수 있다.

[0112] 본 실시형태는, 상기 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

부호의 설명

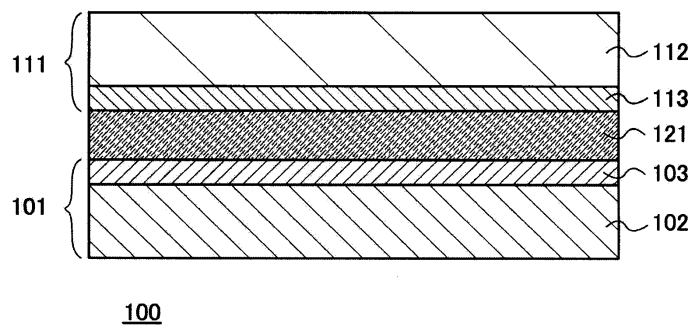
[0113]

101 : 부극	102 : 부극 집전체
103 : 부극 활물질층	111 : 정극
112 : 정극 집전체	113 : 정극 활물질층

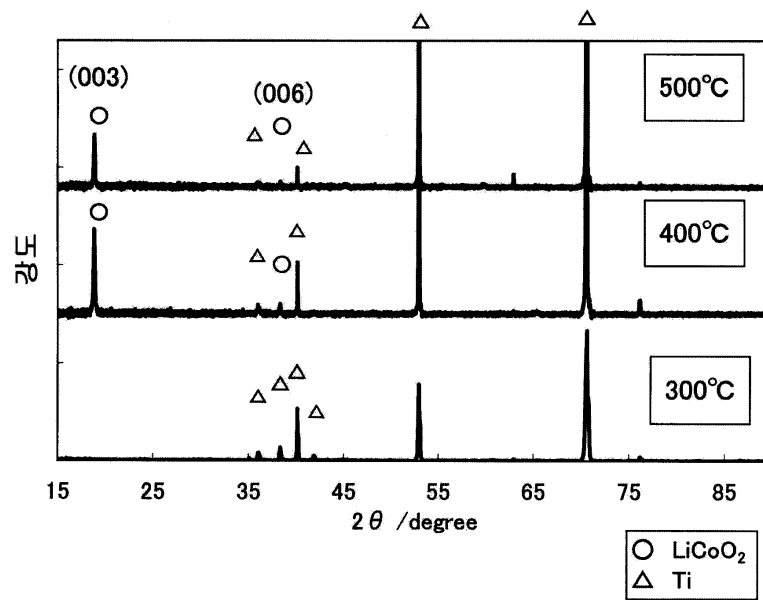
121 : 전해질	201 : 기관
202 : 정극 집전체	203 : 정극 활물질층
204 : 부극 집전체	205 : 부극 활물질층
206 : 고체 전해질층	207 : 보호막
211 : 기관	212 : 정극 집전체
213 : 정극 활물질층	214 : 부극 집전체
215 : 부극 활물질층	216 : 고체 전해질층
217 : 보호막	221 : 정극 집전체
222 : 정극 활물질층	223 : 부극 집전체
224 : 부극 활물질층	225 : 고체 전해질층
226 : 보호막	

도면

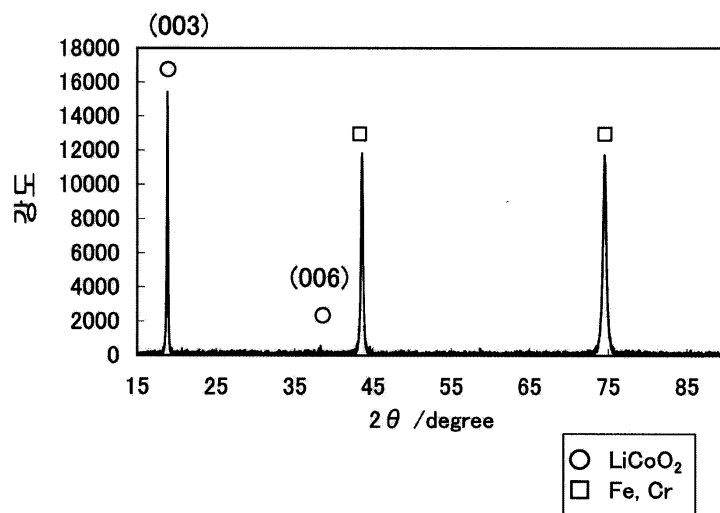
도면1



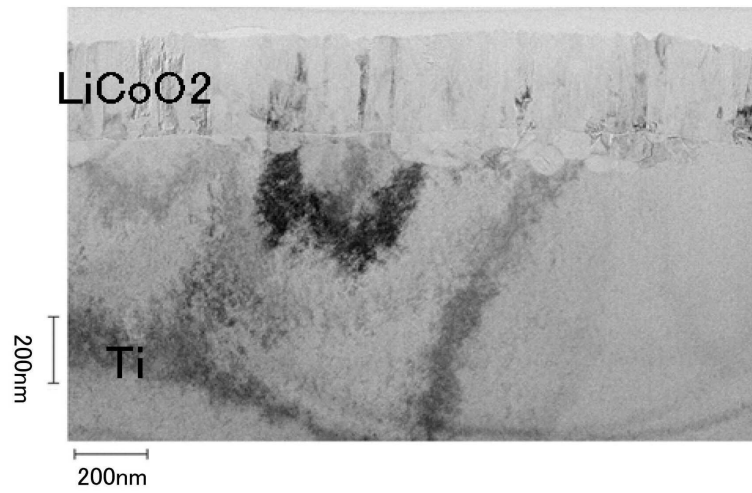
도면2



도면3

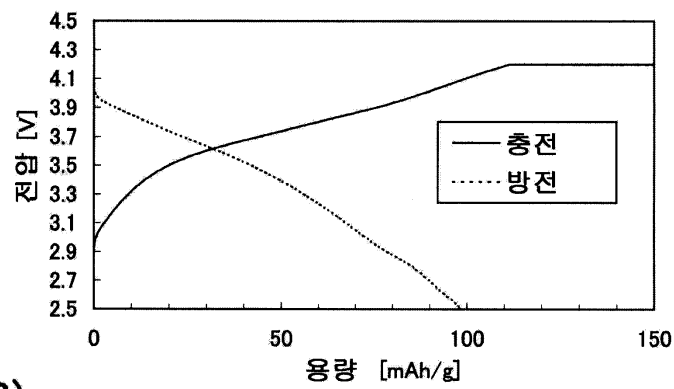


도면4

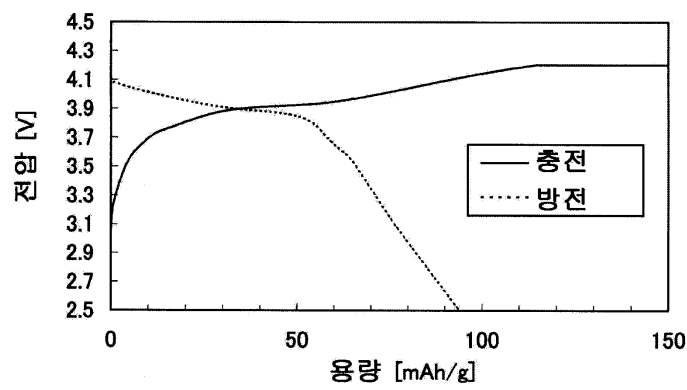


도면5

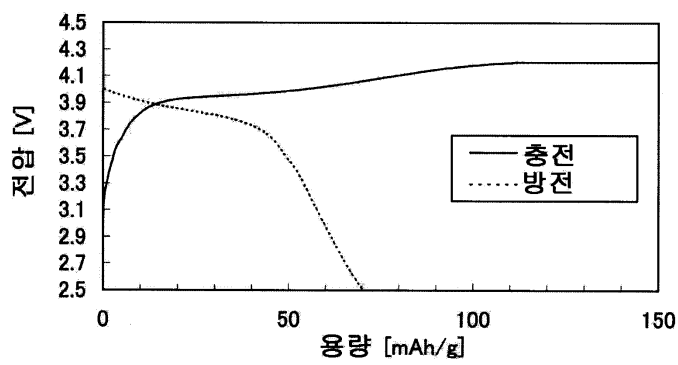
(A)



(B)

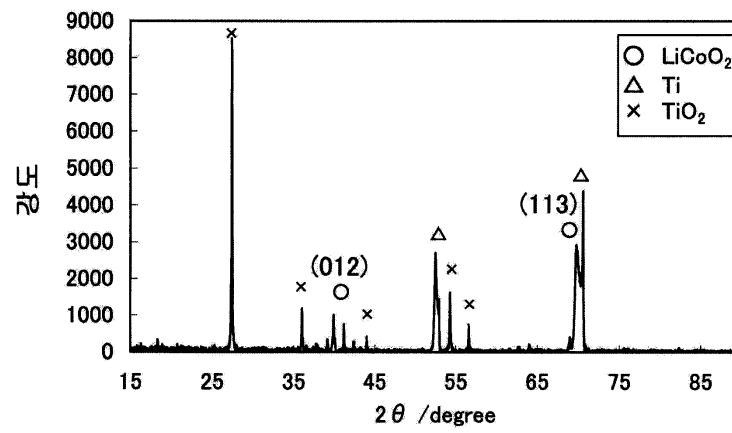


(C)

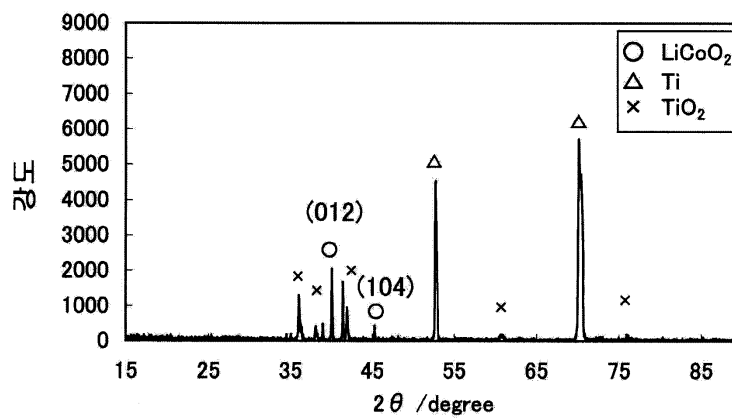


도면6

(A)

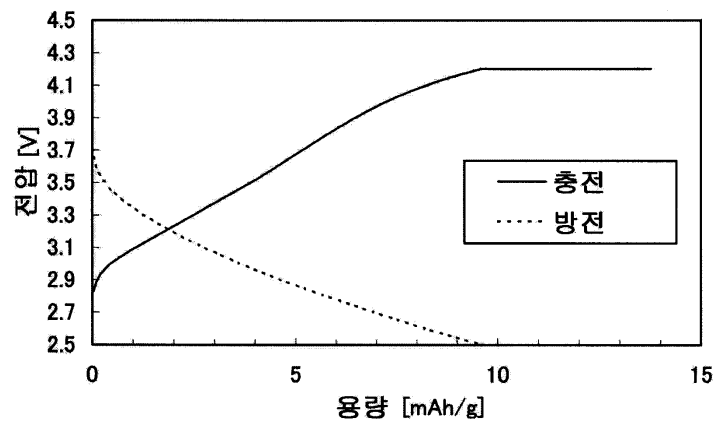


(B)

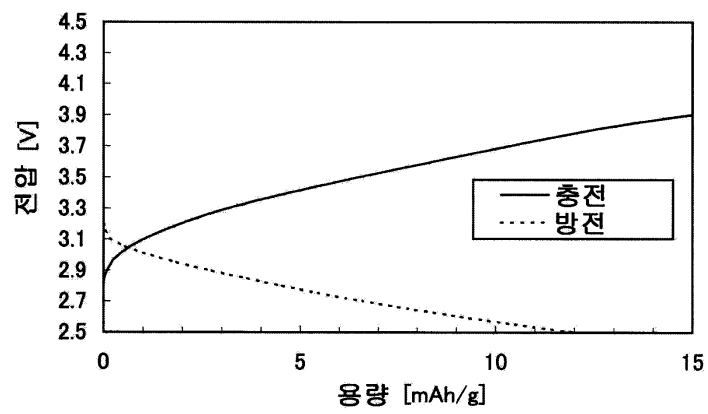


도면7

(A)

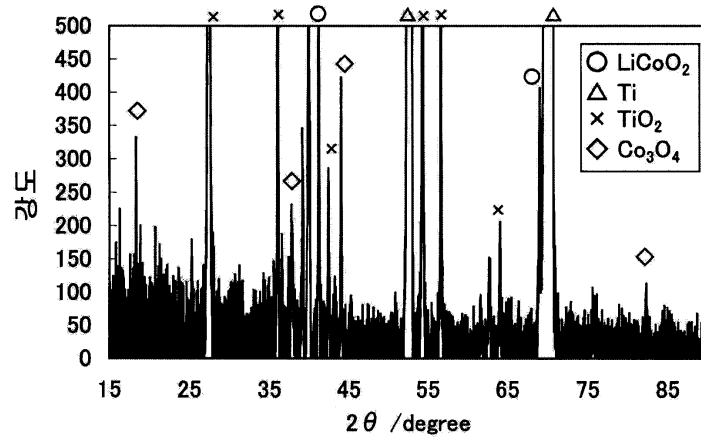


(B)

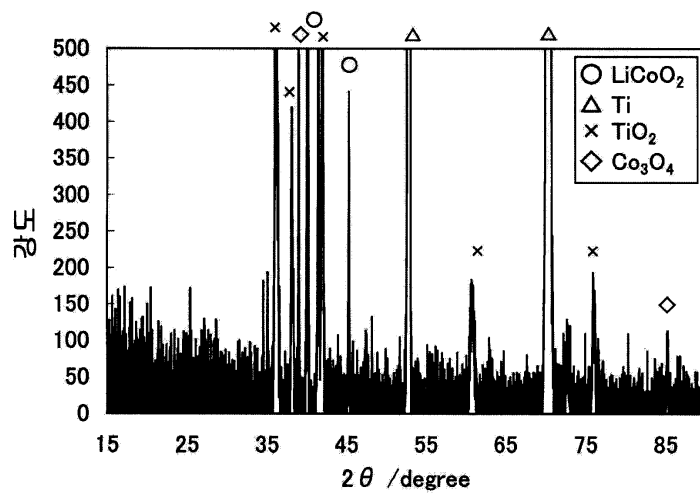


도면8

(A)

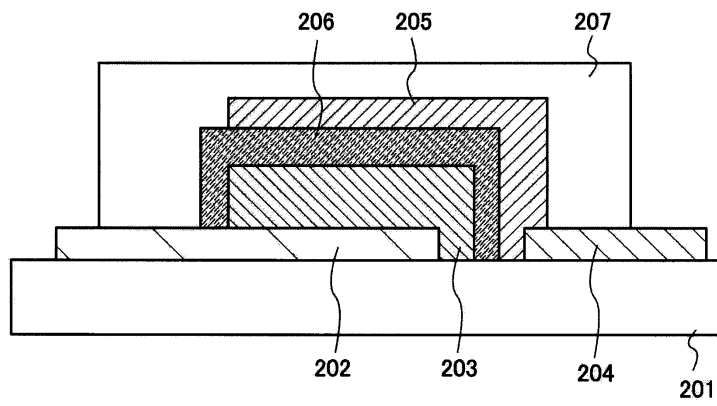


(B)

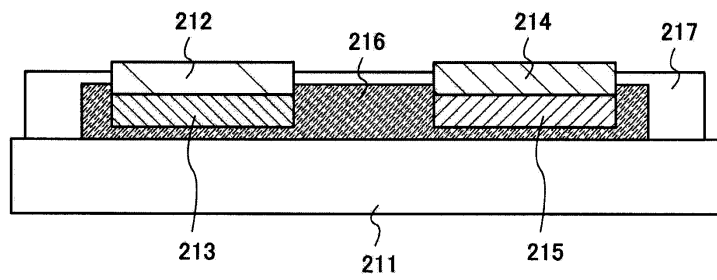


도면9

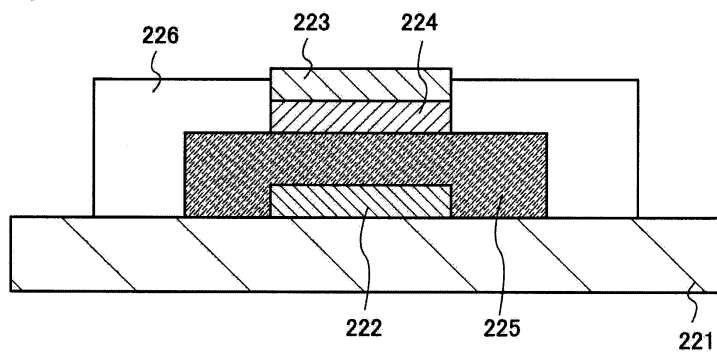
(A)



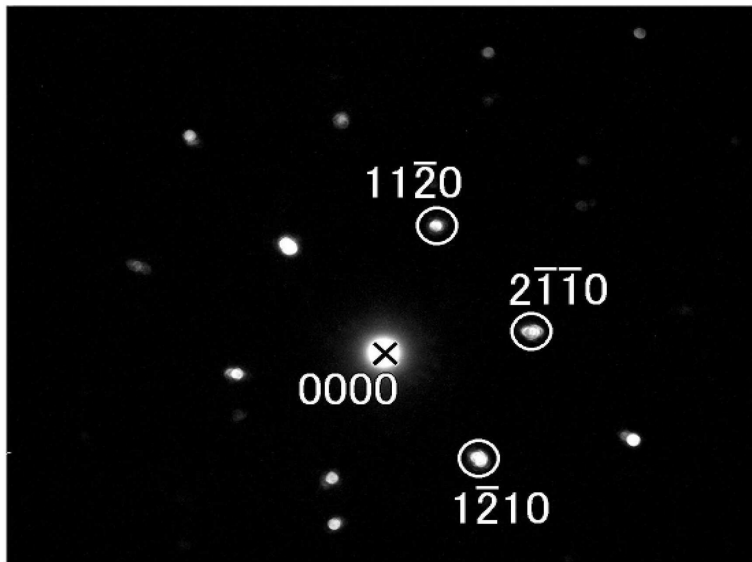
(B)



(C)



도면10



도면11

