

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 4월 28일 (28.04.2016)

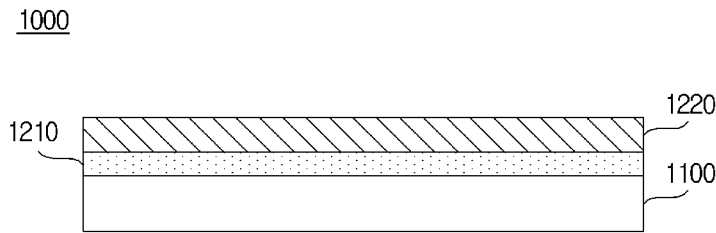


(10) 국제공개번호
WO 2016/064187 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/011145
 - (22) 국제출원일: 2015년 10월 21일 (21.10.2015)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2014-0144248 2014년 10월 23일 (23.10.2014) KR
10-2015-0145771 2015년 10월 20일 (20.10.2015) KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: 손병국 (SON, Byoung Kuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 장민철 (JANG, Min Chul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 박은경 (PARK, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 최정훈 (CHOI, Jung Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 천지 (CHEON JEE INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM); 06301 서울시 강남구 논현로 28길 47, 2층 (도곡동, 정우빌딩), Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

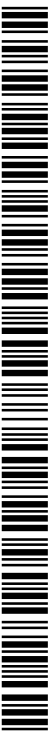
(54) Title: MULTI-LAYER STRUCTURED LITHIUM METAL ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 다층구조의 리튬금속 전극 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a multi-layer structured lithium metal electrode and a method for manufacturing the same and, specifically, to a multi-layer structured lithium metal electrode comprising: a buffer layer of lithium nitride (Li₃N) formed on a lithium metal plate; and a protective layer of LiBON formed on the buffer layer, and to a method for manufacturing a multi-layer structured lithium metal electrode by continuously forming a lithium nitride buffer layer and a LiBON protective layer on a lithium metal plate through continuous reactive sputtering. The multi-layer structured lithium metal electrode of the present invention can protect the reactivity of the lithium metal from moisture or an environment within a battery, and prevent the formation of dendrites, by forming the protective layer. In addition, the formation of the buffer layer prevents the deterioration of ion conductivity, caused by an oxide layer formed on the lithium metal plate in the process of forming the protective layer.

(57) 요약서: 본 발명은 다층구조의 리튬금속 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 리튬 금속판 상에 질화리튬(Li₃N)으로 이루어진 버퍼층을 형성하고, 상기 버퍼층 상에 LiBON으로 이루어진 보호층을 형성한 다층구조의 리튬금속 전극과 반응성 스퍼터링법으로 연속하여 리튬금속판에 질화리튬 버퍼층과 LiBON 보호층을 연속하여 형성하는 다층구조의 리튬금속 전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다층구조의 리튬금속 전극은 보호층의 형성으로 리튬금속의 수분이나 전지내 환경에서의 반응성을 보호하고 덴드라이트 형성을 방지할 수 있다. 또한, 버퍼층의 형성으로 보호층의 형성과정에서 리튬금속판 상에 산화물층이 형성되어 이온전도도가 저하될 수 있는 문제를 방지한다.



WO 2016/064187 A1

명세서

발명의 명칭: 다층구조의 리튬금속 전극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 다층구조의 리튬금속 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 리튬 금속판 상에 질화리튬(Li₃N)으로 이루어진 버퍼층을 형성하고, 상기 버퍼층 상에 LiBON으로 이루어진 보호층을 형성한 다층구조의 리튬금속 전극과 리튬 금속판에 반응성 스퍼터링법으로 연속하여 질화리튬 버퍼층과 LiBON 보호층을 형성하는 다층구조의 리튬금속 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이동 전화기부터 시작하여, 무선 가전 기기, 전기 자동차에 이르기까지 전지를 필요로 하는 다양한 기기들이 개발되고 있다. 이러한 기기들의 개발에 따라 이차 전지에 대한 수요 역시 증가하고 있다. 특히, 전자 제품의 소형화 경향과 더불어 이차 전지도 경량화 및 소형화되고 있는 추세이다.
- [3] 이러한 추세에 부합하여, 최근 리튬 금속 이차 전지(Lithium Metal Battery, LMB)가 각광을 받고 있다. 리튬 금속 이차 전지는 음극으로서 리튬을 사용하고 있다. 리튬은 밀도가 낮고 표준 환원 전위가 -3.04 V로 낮기 때문에 가벼우면서도 이차 전지 제조시 고에너지를 낼 수 있다는 장점이 있다.
- [4] 한국 공개특허 제2013-0043117호에는 LiNiCoMnO₂, LiNiO₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄ 등의 리튬 금속 산화물을 이용한 리튬 이차 전지에 대하여 개시되어 있다. 일반적으로 이차전지에서 음극으로서 리튬 산화물을 이용하는데, 이는 리튬 금속의 반응성이 매우 크기 때문이다. 리튬 금속은 공기 중의 수분과 반응하여 LiOH, Li₂O, Li₂CO₃ 등의 부산물을 만든다. 또한, 전극으로 사용된 리튬 금속이 전해액에 노출되는 경우 저항 물질이 생성되며, 이는 제조된 전지의 성능을 현저하게 떨어뜨리게 되며, 내부 단락까지 초래할 수 있다. 또한, 리튬은 강도가 매우 약한 금속이기 때문에 핸들링이 어렵고 전극으로 활용하기가 어려운 문제가 있다.
- [5] 이에, 리튬 금속을 사용하여 에너지 효율을 높이면서도 리튬의 반응성 문제를 해결할 수 있고 공정을 보다 더 간단하게 할 수 있는 리튬 금속 전극의 개발이 요구된다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌]
- [8] 특허문헌 1: 한국 공개특허 제2013-0043117호(공개일: 2013.04.29)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 셀(cell) 제작시 대기 중 수분과 리튬 금속의 격렬한 반응을

막아 안전성을 확보할 수 있는 보호층이 형성되고, 보호층의 형성 과정에서 산소와 리튬의 부반응으로 산화물이 형성되어 이온전도도가 감소하는 것을 방지하기 위한 버퍼층이 형성된 다층구조의 리튬 금속 전극을 제공하는 것이다.

- [10] 본 발명의 목적은 반응성 스퍼터링법으로 동일한 챔버 내에서 리튬 금속판에 버퍼층과 보호층을 순차적이고 연속적으로 형성함으로써 공정성이 우수한 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 위와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 다층구조의 리튬금속 전극은 리튬 금속판 상에 형성된 질화리튬으로 된 버퍼층과 하기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON으로 이루어진 보호층을 포함한다:

- [12] $\text{Li}_x\text{BO}_y\text{N}_z$ 식(1)

- [13] (상기 x는 0.9 내지 3.51, y는 0.6 내지 3.2, z는 0.5 내지 1.0임.)

- [14] 본 발명의 일 예에 따른 다층구조의 리튬금속 전극에서 상기 버퍼층은 리튬 금속판의 일면 또는 양면에 형성될 수 있으며, 바람직하게는 전해질과 대면하는 면에 형성될 수 있다.

- [15] 본 발명의 일 예에서, 상기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON은 $\text{Li}_{3.09}\text{BO}_{2.53}\text{N}_{0.52}$, $\text{Li}_{0.90}\text{BO}_{0.66}\text{N}_{0.98}$, 또는 $\text{Li}_{3.51}\text{BO}_{3.03}\text{N}_{0.52}$ 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

- [16] 본 발명의 일 예에서, 상기 리튬 금속판의 두께는 30 내지 $500\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [17] 본 발명의 일 예에서, 상기 버퍼층인 질화리튬층의 두께는 0.01 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 예에서, 상기 보호층인 LiBON층의 두께는 0.1 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [19] 본 발명의 일 예에서, 상기 질화리튬 버퍼층 또는 LiBON 보호층의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 전자빔 증착법, 유기금속 화학 기상 증착법, 반응성 스퍼터링, 고주파 스퍼터링법, 및 마그네트론 스퍼터링법 중 선택된 방법으로 형성될 수 있다.

- [20] 본 발명의 또 다른 측면은 하기 단계들을 포함하는 반응성 스퍼터링법에 의한 다층구조의 리튬금속 전극의 제조방법을 제공한다.

- [21] 진공챔버 내에 리튬 금속판을 제공하는 단계;

- [22] 상기 리튬 금속판의 일면 또는 양면에 반응성 스퍼터링법으로 질화리튬(Li_3N) 박막을 형성하는 단계; 및

- [23] 상기 질화리튬 박막에 연속하여 반응성 스퍼터링법으로 하기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON 박막을 형성하는 단계.

- [24] 본 발명의 또 다른 측면은 음극, 양극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극으로서 상기 본 발명의 일 측면에 따른 다층구조의 리튬전극을 이용하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 다층구조의 리튬금속 전극은 보호층의 형성으로 리튬금속의 수분이나 전지내 환경에서의 반응성을 보호하고 덴드라이트 형성을 방지할 수 있다. 또한, 버퍼층의 형성으로 보호층의 형성과정에서 리튬금속판 상에 산화물층이 형성되어 이온전도도가 저하될 수 있는 문제를 방지한다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층구조의 리튬금속 전극의 모식도이다.
[27] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층구조의 리튬금속 전극의 제조방법의 순서도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 이 때, 첨부된 도면에서 동일한 구성 요소는 가능한 동일한 부호로 나타내고 있음에 유의한다. 또한, 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략할 것이다. 마찬가지로 이유로 첨부 도면에 있어서 일부 구성요소는 과장되거나 생략되거나 개략적으로 도시되었다.
- [29] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층구조의 리튬금속 전극을 나타내는 도면이다.
- [30] 도 1을 참조하면, 본 발명의 리튬금속 전극(1000)은 리튬 금속판(1100) 상에 버퍼층(1210)과 보호층(1220)이 형성되어 있다. 본 도면에서는 리튬 금속판(1100)의 일 면에만 버퍼층(1210)과 보호층(1220)이 형성되어 있지만, 양면에 모두 형성될 수도 있다.
- [31] 일반적으로 리튬 금속을 전지 음극으로 이용하는 경우 다음과 같은 문제가 존재한다. 첫째, 리튬은 알칼리금속으로서 물과 폭발적으로 반응하므로 일반적인 환경에서 제조 및 이용이 어렵다. 둘째, 리튬을 음극으로 사용할 경우 전해질이나 물, 전지 내의 불순물, 리튬염 등과 반응하여 부동태층(passivation layer)을 만들게 되고, 이 층은 국부적인 전류밀도 차이를 초래하여 수지상의 리튬 덴드라이트를 형성시킨다. 또한, 이렇게 형성된 덴드라이트는 성장하여 세퍼레이터의 공극 사이를 넘어 양극과 직접적인 내부단락을 일으킬 수 있으므로 전지가 폭발하는 현상을 초래하게 된다. 셋째, 리튬은 부드러운 금속이며 기계적 강도가 약해서 추가적인 표면 처리 없이 사용하기엔 취급성이 매우 떨어진다.
- [32] 이에, 본 발명에서는 버퍼층(1210)과 보호층(1220)을 형성함으로써 부동태층의 형성과 덴드라이트 형성을 방지할 수 있으며 기계적 강도를 보강한다. 또한, 버퍼층(1210)은 전지제조 환경에서 리튬금속의 반응성을 차단함으로써 핸들링이 용이하고 이온전도도도 저하가 방지된다.
- [33] 리튬 금속판(1100)은 판형의 금속을 이용한다. 리튬 금속판은 전극 제조에 용이하도록 전극 형태에 따라 폭이 조절될 수 있다. 리튬 금속판의 두께는 30 내지 500 μm 일 수 있다.

- [34] 버퍼층(1210)은 질화리튬(Li₃N)으로 이루어지며, 리튬 금속판(1100)의 상면과 하면에 모두 형성될 수도 있고, 전해질층과 대면하는 일 면에만 형성될 수도 있다. 버퍼층(1210)이 형성되지 않은 경우 보호층(1220)의 형성과정에서 리튬 금속이 공기 중의 수분에 노출되는 등의 이유로 산화되어 Li₂O가 형성되어 이온전도도가 저하될 수 있다. 이에, 본 발명에서는 질화리튬 박막을 형성하는 것은 전지성능을 높이기 위해서라기 보다는 전극의 산화를 방지하기 위한 것이다. 따라서, 상기 질화리튬층의 두께는 리튬전극의 표면이 수분이나 공기에 노출되어 산화되는 것을 방지할 수 있을 정도로만 도포되면 충분하며, 지나치게 두꺼우면 불필요한 전극의 두께 증가를 유발하므로 바람직하게는 0.01 내지 5 μ m일 수 있다.
- [35] 보호층(1220)은 버퍼층(1210) 표면에 증착되어 리튬 금속판(1100)이 전해액에 직접 노출되는 것을 방지하여 리튬과 전해질의 반응을 막을 수 있다. 또한, 본 발명의 보호층(1220)은 LiBON으로 이루어져 있는바 도전성을 가지므로, 전극에 이온을 원활하게 전달할 수 있어서 전지 수명이 길어지고 전지 성능이 증강된다.
- [36] 상기 LiBON은 하기 화학식 1의 조성을 가질 수 있다.
- [37] Li_xBO_yN_z 식(1)
- [38] (상기 x는 0.9 내지 3.51, y는 0.6 내지 3.2, z는 0.5 내지 1.0임.)
- [39] 상기 LiBON이 특히 Li_{3.09}BO_{2.53}N_{0.52} 조성을 가질 때 이온전도도가 최대 2.3 \times 10⁻⁶ S/cm로, 기존의 LiPON보다 우수한 충방전 성능을 보이는 것으로 보고된 바 있다.
- [40] 보호층(1220)의 두께가 너무 얇으면 수분이나 전지내 환경에의 보호효과를 충분히 발휘할 수 없고, 반대로 두께가 너무 두꺼우면 불필요한 두께 증가로 상대적 용량손실이 발생할 수 있으므로, 바람직하게는 0.1 내지 10 μ m의 두께로 형성될 수 있다.
- [41] 상기 버퍼층(1210)의 질화리튬 박막과 보호층(1220)의 LiBON 박막의 형성방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 전자빔 증착법, 유기금속 화학 기상 증착법, 반응성 스퍼터링, 고주파 스퍼터링법, 및 마그네트론 스퍼터링법 등 다양한 증착법이 이용가능하고, 이에 한정되지 않는다. 예시된 각각의 증착법은 공지的方法이므로 이에 대한 구체적인 설명은 본 명세서에서 생략한다.
- [42] 본 발명에 따른 다층구조의 리튬금속 전극(1000)은 전지로 가공되는 형태에 따라 다양한 폭과 길이를 가질 수 있다. 필요에 따라 다양한 폭으로 제조된 리튬금속 전극(1000)을 권취하여 필요시 절단하여 사용할 수도 있다.
- [43] 도 2에는 본 발명의 일 실시예에 따라 다층구조의 리튬전극을 제조하기 위한 방법의 순서도가 도시되어 있다.
- [44] 도 2를 참조하면, 먼저 리튬금속 전극을 진공챔버 내에 제공한다(S1).
- [45] 다음 단계(S2)는 리튬 금속판의 일면 또는 양면에 질소(N₂) 가스 반응성 스퍼터링법으로 질화리튬(Li₃N) 박막을 형성하는 단계이다.
- [46] 다음 단계(S3)는 상기 질화리튬 박막을 형성한 리튬 금속판을 반응챔버 내에

그대로 둔 채로 연속하여 반응성 스퍼터링법으로 상기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON 박막을 형성하는 단계이다.

[47] 여기서, 반응성 스퍼터링법은 DC 전력을 이용하여 박막을 형성하는 방법으로, 질화리튬 박막을 형성하기 위해서는 타겟으로 리튬 금속을 장착하고 아르곤 가스를 주입하면 플라즈마가 발생하고, 반응성 가스로서 질소를 넣어주면 된다. 또한, LiBON 박막을 형성하기 위해서는 동일한 진공챔버 내에서 질화리튬 박막이 도포된 리튬 금속판을 타겟으로 하고, 붕소 가스, 산소 가스, 및 질소 가스를 반응성 가스로서 넣어준다. 각각의 가스 라인에는 MFC(Mass Flow Controller)를 장착하여 가스를 제어할 수 있다. 이와 같은 반응 가스의 양을 정밀히 제어해야만 박막의 화학양론비를 맞출 수 있다.

[48] 본 발명의 일 실시예는 음극, 양극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질을 포함하고, 상기 음극은 앞서 상술한 다층구조의 리튬전극인 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명의 이차전지는 리튬 이온이 아닌 리튬 금속을 이용하여 음극을 제조하기 때문에, 기존의 이차 전지보다 보다 고용량, 고에너지 밀도의 전지를 제조할 수 있다. 또한, 음극으로 제조되기 전 리튬 금속판에 버퍼층을 형성함으로써 리튬이 공기 중의 수분과 반응하는 것을 방지할 수 있으면서도 동시에 리튬 금속판에 보호층을 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[49] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[50] (실시예 1)

[51] 리튬 금속판(두께: 20 μ m)을 진공 챔버 내에서 질소(N₂) 가스 0.1Pa, 5분 노출시켜 반응성 스퍼터링법으로 질화리튬(Li₃N) 박막(두께: 0.02 μ m)을 형성하고, 상기 질화리튬 박막을 형성한 리튬 금속판을 반응챔버 내에 그대로 둔 채로 연속하여 Li₂BO₃를 타겟으로 반응성 스퍼터링법(reactive sputtering)으로 Li_{3.09}BO_{2.53}N_{0.52}의 조성을 갖는 LiBON 박막(두께: 0.2 μ m)을 형성하였다. 이렇게 제조된 코팅층이 형성된 리튬 금속판을 음극으로 사용하였다.

[52] 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트(EC/EMC의 혼합 부피비=1/1)로 이루어진 유기용매에 1M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[53] 상기 제조된 음극의 대칭셀(symmetric cell)을 제조하였다.

[54] 상기 실시예 1에서 제조된 LiBON 박막의 표면을 주사전자현미경(SEM) 사진으로 관찰하였고, 그 결과는 본 발명의 원출원인 한국 특허 출원 제10-2015-0145771 호(출원일: 2015년 10월 20일)의 도 3에 나타내었다.

[55] (실시예 2)

- [56] 상기 실시예 1에서 상기 질화리튬(Li₃N) 박막의 두께를 0.02 μ m로 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [57] (실시예 3)
- [58] 상기 실시예 1에서 상기 질화리튬(Li₃N) 박막의 두께를 0.01 μ m로 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [59] (실시예 4)
- [60] 상기 실시예 1에서 상기 LiBON 박막의 두께를 0.01 μ m로 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [61] (실시예 5)
- [62] 상기 실시예 1에서 상기 LiBON 박막의 두께를 5 μ m로 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [63] (실시예 6)
- [64] 상기 실시예 1에서 상기 LiBON 박막을 Li_{0.9}BO_{0.66}N_{0.98}의 조성을 갖도록 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [65] (실시예 7)
- [66] 상기 실시예 1에서 상기 LiBON 박막을 Li_{3.51}BO_{3.03}N_{0.52}의 조성을 갖도록 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [67] (비교예 1)
- [68] 상기 실시예 1에서 상기 질화리튬(Li₃N) 박막 및 상기 LiBON 박막을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [69] (비교예 2)
- [70] 상기 실시예 1에서 상기 LiBON 박막을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [71] (비교예 3)
- [72] 상기 실시예 1에서 상기 질화리튬(Li₃N) 박막을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.
- [73] (비교예 4)
- [74] 리튬 금속판(두께: 20 μ m)을 진공 챔버 내에서 질소(N₂) 가스 0.1Pa, 5분 노출시켜 반응성 스퍼터링법으로 질화리튬(Li₃N) 박막(두께: 0.02 μ m)을 형성하고, 상기 질화리튬 박막을 형성한 리튬 금속판을 반응챔버 내에 그대로 둔 채로 연속하여 Li₃PO₄를 타겟으로 반응성 스퍼터링법(reactive sputtering)으로 LiPON_{1.33}의 조성을 갖는 LiPON 박막(두께: 0.2 μ m)을 형성하였다. 이렇게 제조된 코팅층이 형성된 리튬 금속판을 음극으로 사용하였다.
- [75] 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트(EC/EMC의 혼합 부피비=1/1)로 이루어진 유기용매에 1M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.
- [76] 상기 제조된 음극의 대칭셀(symmetric cell)을 제조하였다.
- [77] 상기 실시예 4에서 제조된 LiPON 박막의 표면을 주사전자현미경(SEM)

사진으로 관찰하였고, 그 결과는 본 발명의 원출원인 한국 특허 출원 제10-2015-0145771 호(출원일: 2015년 10월 20일)의 도 4에 나타내었다.

[78] (비교예 5)

[79] 상기 비교예 4에서 상기 LiPON 박막의 두께를 0.1 μ m로 형성한 것을 제외하고는 비교예 4와 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.

[80] (비교예 6)

[81] 상기 비교예 4에서 상기 LiPON 박막의 두께를 2 μ m로 형성한 것을 제외하고는 비교예 4와 동일하게 실시하여 대칭셀을 제조하였다.

[82]

[83] [실험예: 제조된 대칭셀의 성능 측정]

[84] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 대칭셀을 DOD(depth of discharge) 83%, 1C 충방전 조건으로 충방전시켰다. 상기 충방전 후, Li 금속의 산화 여부와 LiBON 박막 또는 LiPON 박막의 크랙(crack) 여부를 육안으로 관찰하였고, 사이클 효율(%)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[85] [표1]

	Li 금속 산화 여부	LiBON/LiPON 박막의 크랙(crack) 여부	Li 사이클 효율(%)
실시예 1	X	X	91
실시예 2	X	X	81
실시예 3	△	△	69
실시예 4	X	X	73
실시예 5	X	X	75
실시예 6	X	X	89
실시예 7	X	X	87
비교예 1	없음	없음	68
비교예 2	X	없음	70
비교예 3	O	O	측정 불가
비교예 4	X	O	69
비교예 5	X	O	68
비교예 6	X	O	71

[86] 1) Li 금속의 산화 기준

[87] - X: 산화되지 않음

[88] - △: 부분적 산화

[89] - O: 전부 산화

[90] 2) 크랙(crack) 여부

[91] - X: 크랙 없음

[92] - Δ: 간헐적 크랙

[93] - O: 전면적 크랙

[94] 상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 3에서 질화리튬(Li₃N) 박막의 최적 두께는 0.02 μ m인 것을 알 수 있다. 이 보다 두께가 더 작을때는 LiBON 박막 코팅시 Li의 산화가 발생할 수 있으며, 두께가 더 클때는 질화리튬(Li₃N) 박막의 낮은 이온전도도로 인한 저항에 의하여 Li 효율 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[95] 또한, 실시예 1, 4 및 5에서 LiBON 박막의 최적 두께는 0.2 μ m인 것을 알 수 있다. 두께가 이 보다 작을때는 충방전 중 상기 LiBON 박막의 파괴로 전해액에 리튬이 노출되어 효율이 저하되며, 두께가 더 클때는 저항에 의하여 효율 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[96] 또한, 실시예 1, 6 및 7에서 LiBON의 원소 조성에 따라 약간씩은 다르지만 대체로 90%에 가까운 효율을 나타냄을 알 수 있다.

[97] 한편, 비교예 2에서는 LiBON 박막이 형성되지 않아 리튬 텐드라이트 형성을 막지 못하며, 비교예 3에서는 질화리튬(Li₃N) 박막이 형성되지 않아 LiBON 박막 코팅 중에 LiO₂의 형성에 의하여 전지가 구동되지 않음을 알 수 있다.

[98] 비교예 4 내지 6에서는 LiBON 박막 대신 LiPON 박막을 형성하였으나, LiPON 박막 표면에 크랙이 발생하여 효율이 감소함을 알 수 있다.

[99]

[100] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 본 발명이 기술 내용을 쉽게 설명하고 본 발명의 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

[101] [부호의 설명]

[102] 1000: 리튬금속 전극 1100: 리튬 금속판

[103] 1210: 버퍼층 1220: 보호층

산업상 이용가능성

[104] 본 발명은 다층구조의 리튬금속 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 리튬 금속판 상에 질화리튬(Li₃N)으로 이루어진 버퍼층을 형성하고, 상기 버퍼층 상에 LiBON으로 이루어진 보호층을 형성한 다층구조의 리튬금속 전극과 반응성 스퍼터링법으로 연속하여 리튬금속판에 질화리튬 버퍼층과 LiBON 보호층을 연속하여 형성하는 다층구조의 리튬금속 전극의 제조방법에 관한 것이다. 상기 리튬금속 전극은 리튬 이차전지의 음극으로 사용될 수 있다.

청구범위

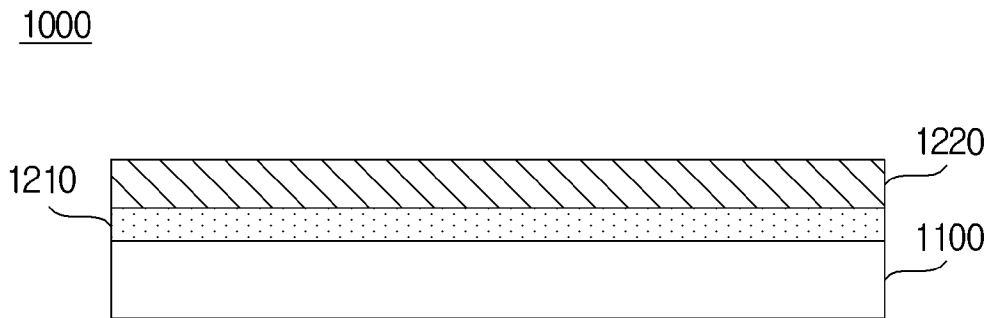
- [청구항 1] 리튬 금속판;
 상기 리튬 금속판 상에 형성된 질화리튬(Li₃N)으로 이루어진 버퍼층; 및
 상기 버퍼층 상에 형성되고 하기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON으로
 이루어진 보호층을 포함하는, 다층구조의 리튬금속 전극:

$$\text{Li}_x\text{BO}_y\text{N}_z \text{ 식(1)}$$
 (상기 x는 0.9 내지 3.51, y는 0.6 내지 3.2, z는 0.5 내지 1.0임.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 버퍼층은 리튬 금속판의 전해질과 대면하는 면에 형성되는 것을
 특징으로 하는, 다층구조의 리튬금속 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON은 Li_{3.09}BO_{2.53}N_{0.52}, Li_{0.90}BO_{0.66}N_{0.98}, 및
 Li_{3.51}BO_{3.03}N_{0.52}로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로
 하는, 다층구조의 리튬금속 전극.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 리튬 금속판의 두께는 30 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는,
 다층구조의 리튬금속 전극.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 버퍼층인 질화리튬층의 두께는 0.01 내지 5 μm 인 것을 특징으로 하는,
 다층구조의 리튬금속 전극.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 보호층인 LiBON층의 두께는 0.1 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는,
 다층구조의 리튬금속 전극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 질화리튬 버퍼층 또는 LiBON 보호층은 전자빔 증착법, 유기금속
 화학 기상 증착법, 반응성 스퍼터링, 고주파 스퍼터링법, 및 마그네트론
 스퍼터링법 중 선택된 방법으로 형성되는 것을 특징으로 하는,
 다층구조의 리튬금속 전극.
- [청구항 8] 진공챔버 내에 리튬 금속판을 제공하는 단계;
 상기 리튬 금속판의 일면 또는 양면에 질소(N₂) 가스 반응성
 스퍼터링법으로 질화리튬(Li₃N) 박막을 형성하는 단계; 및
 상기 질화리튬 박막에 연속하여 질소(N₂) 가스 반응성 스퍼터링법으로
 하기 화학식 1의 조성을 갖는 LiBON 박막을 형성하는 단계;
 를 포함하는, 다층구조의 리튬금속 전극의 제조방법:

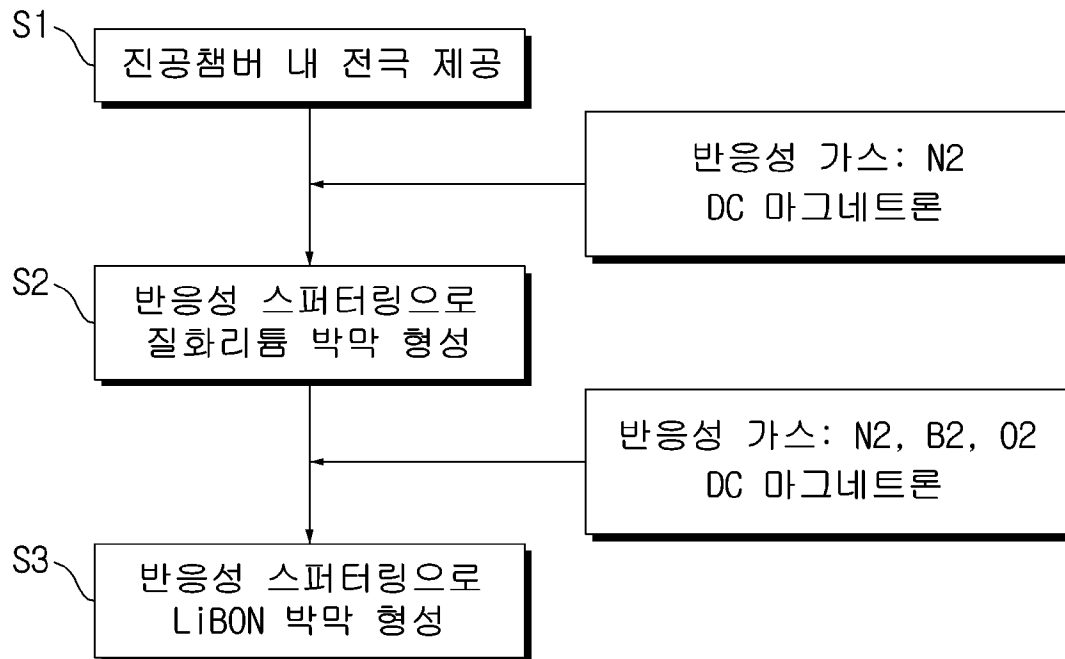
$$\text{Li}_x\text{BO}_y\text{N}_z \text{ 식(1)}$$
 (상기 x는 0.9 내지 3.51, y는 0.6 내지 3.2, z는 0.5 내지 1.0임.)
- [청구항 9] 음극, 양극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질을 포함하고,

상기 음극은 제1항 내지 제7항에 따른 다층구조의 리튬전극인, 리튬이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/134; H01M 4/40; H01M 4/48; H01M 10/0565; C23C 14/34; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/0585; H01M 4/62; H01M 4/1395

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium metal, lithium nitride(Li3N), LiBON, protection layer, buffer layer, evaporation method, sputtering method, multi-layered structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-100083 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 13 April 2006 See paragraphs [0011]-[0012], [0062]-[0077]; and claims 4 and 6.	1-9
Y	KR 10-2014-0083024 A (SION POWER CORPORATION) 03 July 2014 See abstract; paragraphs [0004]-[0009], [0012]-[0021], [0037] and [0144]; and claims 2 and 5.	1-9
A	KR 10-2013-0106965 A (GS CALTEX CORPORATION) 01 October 2013 See abstract; paragraphs [0022]-[0035]; and claim 1.	1-9
A	KR 10-2003-0014263 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 February 2003 See abstract; page 2; and claim 1.	1-9
A	KR 10-2003-0038549 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 16 May 2003 See abstract; pages 2-3; and claims 1-3.	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 FEBRUARY 2016 (05.02.2016)

Date of mailing of the international search report

11 FEBRUARY 2016 (11.02.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/011145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2006-100083 A	13/04/2006	NONE	
KR 10-2014-0083024 A	03/07/2014	CN 103947027 A	23/07/2014
		EP 2766949 A1	20/08/2014
		JP 2014-532281 A	04/12/2014
		US 08936870 B2	20/01/2015
		US 09040197 B2	26/05/2015
		US 2013-095380 A1	18/04/2013
		US 2013-216915 A1	22/08/2013
		WO 2013-055573 A1	18/04/2013
KR 10-2013-0106965 A	01/10/2013	KR 10-1355007 B1	24/01/2014
		WO 2013-141481 A1	26/09/2013
KR 10-2003-0014263 A	15/02/2003	KR 10-0485336 B1	27/04/2005
		WO 01-97304 A1	20/12/2001
KR 10-2003-0038549 A	16/05/2003	AU 2001-90268 A1	08/04/2002
		CN 1432201 A	23/07/2003
		JP 4206267 B2	07/01/2009
		KR 10-0481959 B1	14/04/2005
		US 2003-0142466 A1	31/07/2003
		US 6989218 B2	24/01/2006
		WO 02-27825 A1	04/04/2002
		WO 2002-027825 A1	04/04/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/134; H01M 4/40; H01M 4/48; H01M 10/0565; C23C 14/34; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/0585; H01M 4/62; H01M 4/1395 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬금속, 질화리튬(Li3N), LiBON, 보호층, 버퍼층, 증착법, 스퍼터링법, 다층 구조		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2006-100083 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 2006.04.13 단락 [0011]-[0012], [0062]-[0077]; 및 청구항 4 및 6 참조.	1-9
Y	KR 10-2014-0083024 A (시온 파워 코퍼레이션) 2014.07.03 요약; 단락 [0004]-[0009], [0012]-[0021], [0037] 및 [0144]; 및 청구항 2 및 5 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0106965 A (지에스칼텍스 주식회사) 2013.10.01 요약; 단락 [0022]-[0035]; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2003-0014263 A (한국과학기술연구원) 2003.02.15 요약; 페이지 2; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2003-0038549 A (히다치 맥셀 가부시키키가이샤) 2003.05.16 요약; 페이지 2-3; 및 청구항 1-3 참조.	1-9
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 02월 05일 (05.02.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 02월 11일 (11.02.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-100083 A	2006/04/13	없음	
KR 10-2014-0083024 A	2014/07/03	CN 103947027 A EP 2766949 A1 JP 2014-532281 A US 08936870 B2 US 09040197 B2 US 2013-095380 A1 US 2013-216915 A1 WO 2013-055573 A1	2014/07/23 2014/08/20 2014/12/04 2015/01/20 2015/05/26 2013/04/18 2013/08/22 2013/04/18
KR 10-2013-0106965 A	2013/10/01	KR 10-1355007 B1 WO 2013-141481 A1	2014/01/24 2013/09/26
KR 10-2003-0014263 A	2003/02/15	KR 10-0485336 B1 WO 01-97304 A1	2005/04/27 2001/12/20
KR 10-2003-0038549 A	2003/05/16	AU 2001-90268 A1 CN 1432201 A JP 4206267 B2 KR 10-0481959 B1 US 2003-0142466 A1 US 6989218 B2 WO 02-27825 A1 WO 2002-027825 A1	2002/04/08 2003/07/23 2009/01/07 2005/04/14 2003/07/31 2006/01/24 2002/04/04 2002/04/04