УКРАЇНА

(19) UA **(11) 84897** **(13) U**

(51) МПК
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 6/14 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 03039**

(22) Дата подання заявки: **12.03.2013**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **11.11.2013**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **11.11.2013, Бюл.№ 21**

(72) Винахідник(и):
Білоус Анатолій Григорович (UA),
Коваленко Леонід Леонідович (UA),
В'юнов Олег Іванович (UA)

(73) Власник(и):
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ,
пр. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03680 (UA)

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ПЛІВОК ФОСФОР-ОКСИНІТРИДУ ЛІТІЮ (LIPON) ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО НАПИЛЕННЯ

(57) Реферат:

Спосіб синтезу плівок фосфор-оксинітриду літію (LiPON) для твердотільних літієвих акумуляторів здійснюють методом високочастотного магнетронного напилення. При цьому синтез проводять при температурі підкладки 25-60 °С протягом 4-6 годин при ВЧ потужності напилення 2-2,5 В·см^2 і тиску азоту 10-40 mTorr.

UA 84897 U

Корисна модель належить до розробки плівкових літієпровідних матеріалів, які можуть бути використані як електроліт в твердотільних літієвих акумуляторах. Твердотільні літієві акумулятори включають анод (металічний літій), катод (електронно-іонний провідник, наприклад, Li_xMnO або $Li_xCr_2O_3$, в який може входити і виходити певна кількість іонів літію без порушення кристалічної структури) і твердотільний плівковий електроліт, який повинен характеризуватися високою провідністю по іонам літію та низкою електронною провідністю.

Твердотільні літієві акумулятори мають ряд переваг перед акумуляторами, які використовують рідкий електроліт:

- вони можуть працювати в широкому температурному діапазоні від -20 °С до 140 °С;
- можуть бути виготовлені в будь-якій потрібній формі та будь-якого розміру;
- ціна не збільшується зі зменшенням розміру (відношення ціна/см^2 постійне);
- є безпечними при всіх режимах роботи, на відміну від літієвих акумуляторів з рідким електролітом;
- все обладнання для їх виробництва, включаючи вакуумні процеси, те саме, що використовується при виробництві інтегральних схем. Це означає, що вони можуть бути отримані в одному технологічному процесі на одній підкладці з інтегральними схемами, які вони будуть живити.

Твердотільні літієві акумулятори можуть знайти застосування в різних областях, наприклад:

- смарт-картах (включаючи біометричні сенсори та гнучкі дисплеї);
- медичних приладах (живлення слухових апаратів, кардіостимуляторів, імплантованих насосів інсуліну);
- розумних ("smart") боєприпасах (безпечне озброєння та самостійне знищення мікросхем);
- в мікросхемах разового копіювання та зберігання інформації, тощо.

Тому розробка твердотільних літієвих акумуляторів є важливою проблемою.

До електроліту, який буде використовуватись в твердотільному акумуляторі, пред'являється ряд вимог. Зокрема електроліт повинен бути стабільним в контакті з металічним літієм (анодом), повинен забезпечити робочу напругу на рівні 3,8-4 В, мати низьку електронну провідність.

Серед відомих літієвих провідників, які можуть бути використані як електроліт в твердотільних літієвих акумуляторах, високою стабільністю в контакті з металічним літієвим анодом характеризується полікристалічний фосфор-оксинітрид літію ($Li_3PO_{4-\delta}N_\delta$), який в літературі називають (LiPON).

Відомий метод приготування фосфор-оксинітриду літію методом твердофазних реакцій, де як вихідні реагенти використовували Li_3N і $LiPO_3$ [1]. Синтез відбувався в атмосфері азоту. Отриманий матеріал мав хімічний склад $Li_{2.88}PO_{3.78}N_{0.14}$, характеризувався орторомбічною структурою з просторовою групою Pmnb. Недоліком цього методу є те, що синтезований фосфор-оксинітрид літію мав низьку провідність по іонам літію при кімнатній температурі ($\delta_{25°C}\approx10^{-13}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$), що робить неможливим його використання як електроліту при створені твердотільних літієвих акумуляторів.

Для підвищення іонної (літієвої) провідності LiPON автори [2] синтезували плівки, використовуючи метод IBDA-напилення (ion beam directed assembly). Це дозволило значно підвищити літієву провідність плівок LiPON при кімнатній температурі ($\delta_{25°C}\approx10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$). Проте недоліком даного методу була наявність значної кількості тріщин в плівці, що приводило до короткого замикання при використанні такої плівки для створення твердотільного літієвого акумулятора (Li/LiPON/$LiCoC_2$).

Найбільш близьким по технічній суті та результатам, що досягаються, до корисної моделі, що заявляється, є метод високочастотного (ВЧ) магнетронного напилення [3], яке дозволило авторам отримати плівки LiPON з величиною іонної провідності при кімнатній температурі $6\cdot10^{-7}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, де як мішень використовували суміш P_2O_5/Li_2O і напилення проводили в атмосфері азоту. Недоліком наведеного методу є те, що отримані ним плівки містили тріщини і пори (фіг. 1 - мікроструктура плівки LiPON згідно роботи [2]). Крім цього, автори не з'ясували оптимальні умови синтезу плівки LiPON, які б забезпечували одночасно високу іонну провідність плівки LiPON при кімнатній температурі та відсутність тріщин.

В основу корисної моделі поставлено задачу отримати однорідну плівку LiPON методом високочастотного магнетронного напилення, який би забезпечив одночасно високу іонну провідність плівки LiPON при кімнатній температурі та відсутність тріщин. Поставлена задача вирішується шляхом приготування керамічної мішені з високою густиною на основі ортофосфату літію, а також вибором оптимальних параметрів напилення (температура підкладки, ВЧ потужність напилення, час напилення та тиск азоту при напилені).

Для синтезу ортофосфату літію як вихідний реагент використовували ортофосфорну кислоту, яку нейтралізували насиченим розчином гідроксиду літію:

$3LiOH+H_3PO_4 \rightarrow Li_3PO_4\downarrow+3H_2O$

Отриманий осад сушили при 150 °С протягом 5 годин і проводили термообробку при 550 °С протягом 2 годин. Отриманий порошок мололи в етанолі протягом 6 годин з використанням агатових кульок. Шихту висушували після помелу. Просіювали, змішували з розчином полівінілового спирту (5 ваг. %), який використовували як пластифікатор, і пресували зразки. Спресовані зразки ортофосфату літію (Li_3PO_4) діаметром 40 мм і товщиною 3 мм мали високу щільність (2,2 г/см^3) і в подальшому використовувалися для синтезу плівок LiPON ($Li_3PO_{4-\delta}N_\delta$), які наносились на підкладки полікору (α-Al_2O_3) і монокристалу кремнію (n-Si).

Для пошуку оптимальних режимів синтезу плівок LiPON методом високочастотного магнетронного напилення досліджувався вплив температури підкладки, в інтервалі 25-400 °С, ВЧ потужності напилення (0,7-4,4 Вт см^2), часу напилення (2-10 годин) і тиску азоту (10 mTorr-100 mTorr), в атмосфері якого проводилось напилення. Перед осадженням підкладки очищали розчинами кислот і органічними розчинниками в ультразвуковій бані.

Фазовий склад мішені та плівок були досліджені за допомогою рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-4-07, Буревісник і D8 Advance, Bruker) з використанням CuKα-випромінювання. Товщина плавок вимірювалася за допомогою профілометра Dektak (Veeco). Мікроструктура плівок досліджувалась методом оптичної і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Плівки також досліджувались за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) в поєднанні з скануючою електронною мікроскопією (СЕМ).

В таблиці наведені порівняльні мікроструктурні й електрофізичні властивості синтезованих плівок LiPON. Як показують проведені дослідження, оптимальними режимами синтезу плівок LiPON методом магнетронного напилення є:

- оптимальна температура підкладки 25-60 °С. При високій температурі (>60 °С) спостерігалася острівкова структура (фіг. 2 - мікроструктура плівки LiPON (а), та мікрофотографія розподілення фосфору (б) в плівки LiPON одержаної при високій температурі (>60 °С)), тому підкладку додатково не нагрівали, а температура підвищувалася до 60 °С за рахунок процесу напилення. Охолодження підкладки нижче 25 °С не бажано, оскільки при цьому утворюється аморфна плівка, яка характеризується низькою іонною провідністю.

- оптимальна ВЧ потужність напилення 2-2,5 В·см^2. При низький ВЧ потужності (<2 В·см^2) утворюється тонка плівка, яка має острівкову структуру, при високій (>2,5 В·см^2) - плівка містила тріщини.

- оптимальний час напилення 4-6 годин. При малому часу напилення (<4 годин) отримували тонку плівку (<200 нм), при тривалому напиленні (>6 годин) в плівці з'являлись тріщини (фіг. 3 - мікроструктура плівки LiPON (а), та мікрофотографія розподілення фосфору (б) в плівки LiPON, одержаної при тривалому часі напилення (>6 годин)).

- оптимальна величина тиску азоту при напиленні 10-40 mTorr. При високому тиску азоту (>40 mTorr) утворюються тріщини в плівці, при низькому (<10 mTorr) - плівка характеризується відносно невисокою провідністю.

Завдяки запропонованому методу синтезу фосфор-оксинітриду літію (LiPON) високочастотним магнетронним напиленням одержуються літієпровідні плівки з одночасно високою іонною провідністю ($\delta_{25°C} \approx (2\text{-}3)\cdot 10^{-6}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$) та відсутності тріщин (фіг. 4 - мікроструктура плівки LiPON (а), та мікрофотографія розподілення фосфору (б) в плівки LiPON, одержаної при оптимальних режимах ВЧ-напилення). Синтез проводять при температурі підкладки 25-60 °С протягом 4-6 годин при ВЧ потужності напилення 2-2,5 В см^2 і тиску азоту 10-40 mTorr.

Таблиця

Властивості плівки LiPON в залежності від режимів напилення

№	Температура, °С	ВЧ потужність напилення Вт·см^2	Час напилення, год.	Тиск азоту при напилені, mTorr	Провідність плівки LiPON при 25 °С, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$	Особливості плівки
1	10	2	5	20	$2\cdot 10^{-7}$	Однорідна плівка
2	25	2	5	20	$3\cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка

Продовження таблиці

3	60	2	5	20	210^{-6}	Однорідна плівка
4	100	2	5	20	10^{-7}	Острівкова, неоднорідна структура
5	200	2	5	20	$2 \cdot 10^{-8}$	Острівкова, неоднорідна структура
6	400	2	5	25	10^{-8}	Острівкова, неоднорідна структура
7	25	1	5	25	$7 \cdot 10^{-7}$	Тонка плівка, острівкові структура
8	25	2	5	25	$2 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
9	25	2,5	5	25	$3 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
10	25	4,0	5	25	$8 \cdot 10^{-8}$	Є тріщини
11	25	2	3	25	10^{-7}	Тонка плівка (<200 нм)
12	25	2	4	25	$3 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
13	25	2	6	25	$3 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
14	25	2	10	25	10^{-7}	Плівка містить тріщини
15	25	2	5	5	10^{-7}	Відносно низька провідність
16	25	2	5	10	$2 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
17	25	2	5	20	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
18	25	2	5	30	$3 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
19	25	2	5	40	$2 \cdot 10^{-6}$	Однорідна плівка
20	25	2	5	60	10^{-7}	Тріщини в плівці
21	25	2	5	100	$5 \cdot 10^{-8}$	Тріщини в плівці

Джерела інформації:

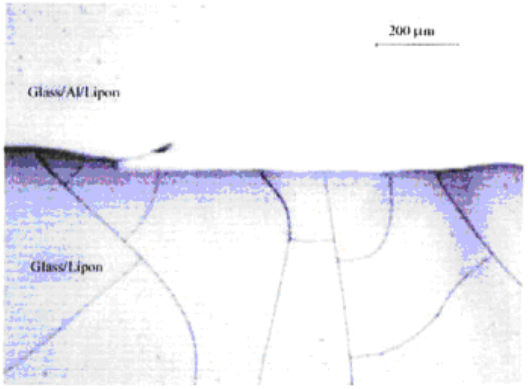
1. B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates. Synthesis. Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ-Li_3PO_4 Structure // Journal of Solid State Chemistry.-1995. - V 115, № 2. - P. 313-323.

2. F. Vereda, N. Clay, A. Gerouki, R.B. Goldner, T. Haas, P. Zerigian. A study of electronic shorting in IBDA-deposited LiPON films // Journal of Power Sources.-2000. - V 89, № 2. - P. 201-205.

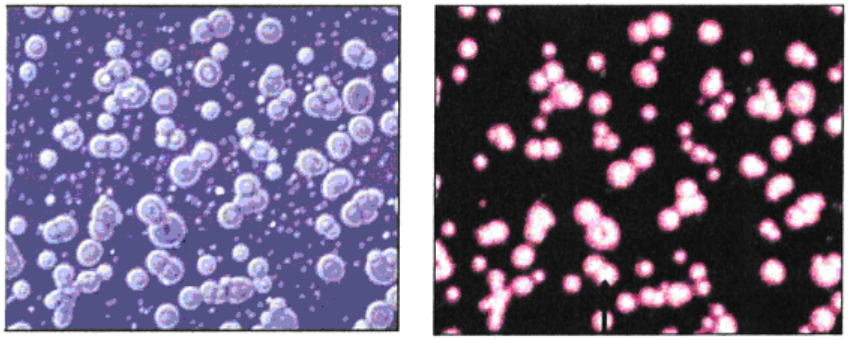
3. T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P.A. Rolland. Further studies on the lithium phosphorus oxynitride solid electrolyte. // Materials Chemistry and Physics.-2010. - V 123, № 1. - P. 231-235.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб синтезу плівок фосфор-оксинітриду літію (LiPON) для твердотільних літієвих акумуляторів методом високочастотного магнетронного напилення, який **відрізняється** тим, що для одержання одночасно високої іонної провідності ($\delta_{25^\circ C} \approx (2-3) \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) та відсутності тріщин синтез проводять при температурі підкладки 25-60 °С протягом 4-6 годин при ВЧ потужності напилення 2-2,5 $В \cdot см^2$ і тиску азоту 10-40 mTorr.

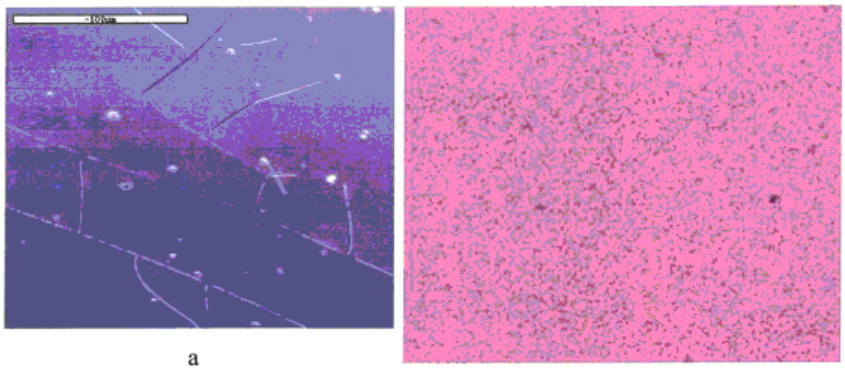


Фіг. 1



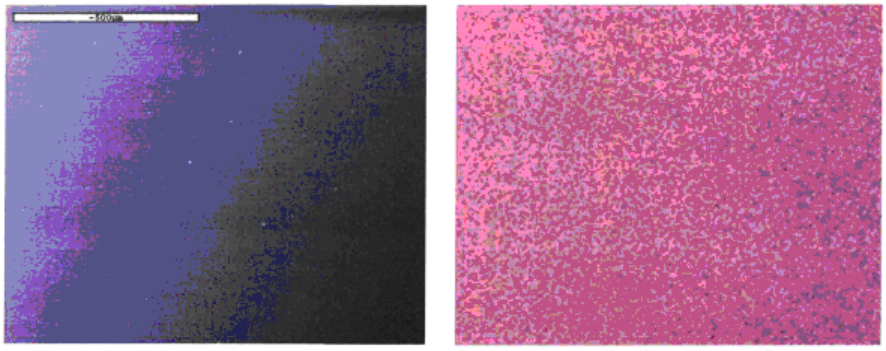
а б

Фіг. 2



а б

Фіг. 3



а б

Фіг. 4

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601