

# RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 비정질 박막 고체전해질의 증착변수에 따른 이온전도특성에 관한 연구

노남석, 권혁상

한국과학기술원 재료공학과

## Effects of Deposition Parameter on Ionic Conductivity of RF Magnetron Sputtered $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Solid Electrolyte Films

Nam-Seok Roh and Hyuk - Sang Kwon

Dept. of Materials Sci. and Eng., Korea Advanced Institute of  
Science and Technology, Daejeon 305-701

### Abstract

Effects of deposition parameter on the ionic conductivity and structural change of the Lithium borosilicate solid electrolyte films, prepared by rf sputtering using  $7\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3-1\text{SiO}_2$  single phase target and also a mosaic target enriched with  $\text{Li}_2\text{O}$ , were analyzed by measuring AC impedance and IR absorption spectra for the films. The solid electrolyte film deposited from the single phase target exhibited very low ionic conductivity of  $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  at room temperature, a result of low  $\text{Li}^+$  ion content(7.52 at%) in the film. The  $\text{Li}^+$  conductivity for the films deposited from the mosaic target, however, significantly increased to  $10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  due to both an increased  $\text{Li}^+$  content(14.75 at%) and a structural change of the films. The increased ionic conductivity of the film appears to be associated with an easiness of ionic mobility by structural change of glassy film from a some close packed network structure to a open one. These structural changes of film were found to be closely related to the increase in the peak intensity at  $\sim 960\text{cm}^{-1}$  of IR absorption spectra for the glassy films. With increasing either argon pressure from 3 to 21 mtorr or rf power from 2 to 3W/cm<sup>2</sup>, the  $\text{Li}^+$  conductivity for the films significantly increased to an order of  $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  due to an increase in openness of film structure, as confirmed by both an increase in the IR absorption peak intensity at  $\sim 960\text{cm}^{-1}$  and a resultant reduction of activation energy for mobility of  $\text{Li}^+$  ion.

### 1. 서 론

최근에 에너지밀도가 높고 긴 수명을 갖는 전지의 개발을 위해 고체전해질을 사용한 고체전지에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>1-6)</sup>. 고체전지는 액체전해질을 사용하는 전지에 비하여 사용이 편리하고 진동 및 충격에 대한 저항성이 높으

며, 전해액의 누수가 없어 공해를 일으키지 않고 열 저항성이 높은 특성이 있다. 고체전지에 사용되는 여러가지 고체전해질 재료중에서 리튬 이온 전도성 고체전해질은 음극으로 사용되는 리튬이 비중이 작고 매우 electropositive하다는 특성 때문에 관심이 집중되고 있다. 또한 최근에는 전자기기의 소형화, 휴대화가 가속됨에 따라 그 부품

전자소자의 소형화와 저전력소비화가 관심을 받는 가운데 고체전지를 박막으로 제조하는 연구가 중요한 연구과제가 되고 있다. 고체전해질 박막을 이용한 고체박막전지는 그 두께가  $50\mu\text{m}$  이하로 작으며 용량이 반도체 소자용으로 적당하기 때문에 이러한 전자소자의 전원으로 소자내부에 전지를 직접 집적할 수 있어 여러 분야에 응용이 기대되고 있다.

현재까지 연구된 리튬 고체전해질 중에서  $\text{Li}_3\text{N}$ 계 고체전해질이나  $\text{Li}_2\text{S}$ 계 유리전해질은 실온에서 매우 높은 전기전도도를 나타내는 재료로 알려져 있다. 그러나 이들 재료는 대기중에서 안정하지 못하다는 단점을 가지고 있다. 이에 비해 산화물계 고체전해질은 화학적으로 안정한 동시에 제작도 간편하므로 고체박막전지 제조에 적합한 재료라고 할 수 있다. 산화물계 리튬 고체전해질로는 LISICON계,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  고용체,  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 계 등이 주로 연구되어 왔다. 그러나 이들 고체전해질은 일반 상용온도에서 이온전도도가 비교적 낮기 때문에, 전지로 제작되었을 경우 내부저항이 높아서 적합하지 못하다. 그러나 고체전해질을 박막화하면 내부저항을 상당히 줄일 수 있으므로 큰 문제가 되지 않는다.

박막 고체전해질로는  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 계나  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 계 등이 많이 연구되어 왔다. Ito<sup>7)</sup> 등은  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  고체전해질을 진공증착법으로 증착하여 리튬첨가량과 전해질 구조에 대해 연구하였으며 리튬량이 증가함에 따라 borate glass의 그물구조가 점차적으로 파괴되었으며 이온전도도는  $10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 까지 증가하였다가 다시 감소한다고 보고하였다. 최근에는 Chowdari<sup>4,5)</sup> 등이  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 를 진공증착법과 RF 스퍼터링법으로 증착한 결과 진공증착법이 증착이 용이하고 높은 증착속도를 갖는 이점이 있으나 박막의 조성 조절이 힘들기 때문에 스퍼터링법으로 제조하는 것이 유리하다고 보고하였다. Levasseur<sup>6)</sup> 등은  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 를 스퍼터링법으로 증착하여 실온에서  $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  정도의 이온전도도를 얻었다. 그러나 현재까지  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 고체전해질 박막에 대해 이온전도도에 대한 보고만 있었으며 전해질의 결합구조와

이온전도기구에 대한 관계에 대해서는 체계적인 연구가 이루어지지 않았으며 박막 증착조건에 따른 고체전해질의 이온전도특성에 미치는 영향에 관해서 밝혀진 바가 없다.

본 연구는 박막고체 2차전지의 전해질로 이용되는  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 비정질 박막 고체전해질을 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하여 증착조건이 박막의 이온전도특성에 미치는 영향을 관찰하고, 고체전해질의 구조와 이온전도도의 상관관계를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 리튬 박막 고체전해질 제조

본 연구에서 사용된 rf 마그네트론 스퍼터링 장치는 Leybold Heraeus Z400형태의 장비이며 여기에 타겟을 부착하여 순도 5N(99.999%)의 알곤가스 분위기에서 고체전해질을 증착하였다. 이때 사용된 기판은 두께 측정 및 AC임피던스 분석을 위하여 슬라이드 유리를 사용하였고 적외선 흡수분광 분석(IR absorption spectroscopy) 및 X선 광전자분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 위해서 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 세척된 기판을 스퍼터링 chamber에 장입시킨 후 chamber내의 잔류가스의 영향을 최소로 줄이기 위하여 유화산 펌프를 이용하여 진공도를  $4 \times 10^{-6}$  torr까지 배기하였고, MFC(mass flow controller)를 이용하여 Ar가스의 유속을 30~35sccm으로 변화시켰으며 주 밸브(butterfly valve)를 이용하여 스퍼터링 압력을 3~21mtorr로 변화시켰다. 타겟의 오염물질을 제거하고 plasma의 안정화를 위해 matching network와 rf power를 켜고 30분 이상 presputtering을 행하였다.

스퍼터링 타겟은  $\text{Li}_2\text{O}$ (99.9%),  $\text{LiBO}_3$ (99% up),  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (99.5%) 분말을  $7\text{Li}_2\text{O-3B}_2\text{O}_3\text{-1SiO}_2$ 의 몰 비율이 되도록 혼합하여 에탄올하에서 6시간 동안 습식 ball milling을 하여 혼합하였다. 혼합 후 건조된 분말을 직경 3인치인 카본 틀에 넣어서  $600^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ton/cm}^2$ 의 조건에서 1시간 진공가압 소결을 하였다.  $\text{Li}_2\text{O}$  결핍량을 보충하기 위해  $\text{Li}_2\text{O}$  분말을 직경 14mm인 금속틀에 넣어서 성형한

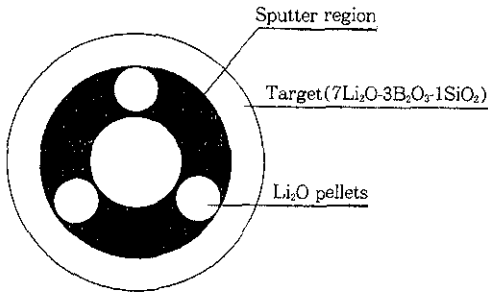


Fig. 1. Schematic diagram of mosaic target.

Table 1. Sputtering Condition

Target composition	1) $7\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3-1\text{SiO}_2$ single phase target 2) $7\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3-1\text{SiO}_2+\text{Li}_2\text{O}$ mosaic target
Substrate	Slide glass for impedance and thickness measurements silicon wafer for FT-IR, XPS measurements
Temperature	room temperature
Target/substrate spacing	6.5cm
Base pressure	$4 \times 10^{-6}$ torr
Sputtering gas	argon(99.999%)
Gas flow rate	30~35SCCM
RF power	2 W/cm <sup>2</sup> , 3W/cm <sup>2</sup>
Sputtering pressure	3~21 mtorr
Presputtering time	30 minute
Deposition time	2~6 hour
Deposition rate	15~50 Å/min

후 700°C에서 2시간 Ar분위기에서 소결하여 pellet을 제작하였다. 이와같이 제조된  $7\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3-1\text{SiO}_2$  단상 타겟과 Fig. 1과 같이  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 부착한 모자이크 타겟을 사용하여 스퍼터링을 하였다. 스퍼터링 조건은 Table 1과 같다.

## 2. 2. 박막 특성 분석

리튬 박막 고체전해질의 이온전도도를 분석하기 위해 Fig. 2와 같은 cell을 제조하였다. 먼저 유리기판에 전극으로 사용될 백금 Pt(1)를 약 600

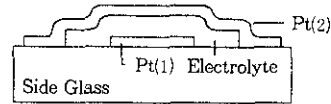
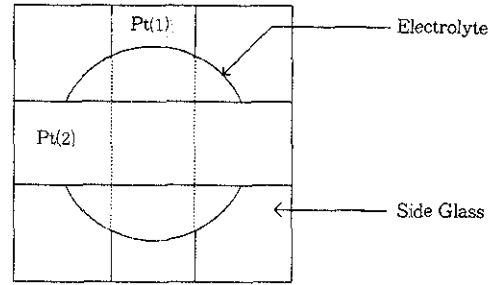


Fig. 2. Schematic diagram of thin film cell for impedance measurements.

Å 두께로 진공증착하였고 그 위에 고체전해질을 스퍼터링으로 0.5~1.0µm의 두께로 증착한 후 상대전극으로 백금 Pt(2)를 증착하여 이온전도측정용 cell을 제조하였다.

이와같이 제조된 cell을 측정용 전기로에 넣어서 온도를 25°C~120°C로 변화시키면서 온도변화에 따른 임피던스 값을 Solartron 1255 Frequency Response Analyzer를 사용하여 측정하였다. Fig. 3에 전형적인 임피던스 곡선을 나타내었다. 이 곡선은 고주파부의 반원과 저주파부의 직선으로 이루어지는데 이는 각각 고체전해질의 이온전도에 의한 임피던스와 전해질/전극계면에 의한 임피던스를 나타내며 Fig. 4와 같은 등가회로를 나타낸다. 고체전해질의 리튬이온전도도를 구하기 위해 반원과 실수축이 만나는 지점으로부터 고체전해질의 저항값을 얻어서 다음식에 대입하여 리튬이온의 이온전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{A}{t} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

$\sigma$ : 전도도

$\rho$ : 비저항

A: 시편 면적

t: 시편 두께

R: 전해질 저항

박막 전해질의 결합구조를 관찰하기 위해 Fou-

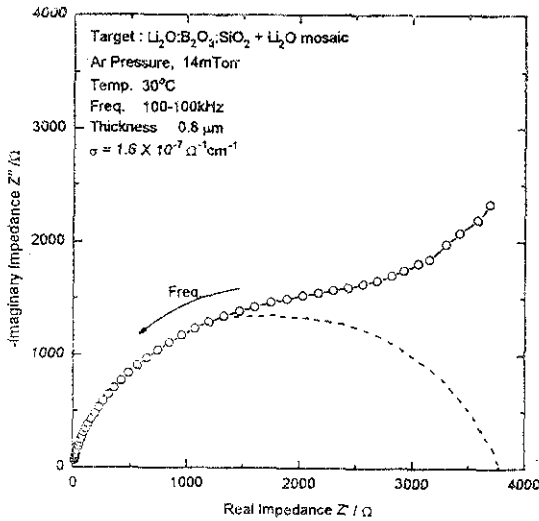


Fig. 3. Typical impedance spectrum of lithium borosilicate film deposited by sputtering using mosaic target.

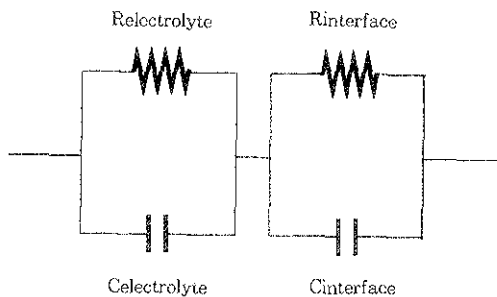


Fig. 4. Equivalent circuit of lithium borosilicate glasses.

rier Transformation Infrared Spectrometer(Bomem Michelson Series 100)를 사용하였으며 박막의 조성분석을 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(ESCALAB 200R; VG Scientific 사)을 사용하였다. 타겟의 성분분석에는 X선 회절분석기(Rigaku 사)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 리튬결핍현상

조성비가  $7Li_2O-3B_2O_3-1SiO_2$ 인 단상 타겟을 사

용하여 RF 출력  $2W/cm^2$ , 알콘압력 14 mtorr의 조건으로 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 6시간 동안 증착한 결과 고체전해질 박막의 리튬 이온전도도는  $25^\circ C$ 에서  $9 \times 10^{-10} \Omega^{-1} cm^{-1}$ 로 현저하게 낮은 값을 나타냈다. 리튬 이온전도에 영향을 줄 수 있는 인자에는 고체전해질의 전하이동체인 리튬이온의 농도와 고체전해질의 구조를 들 수 있다. 박막내의 리튬이온의 양을 XPS로 분석한 결과 Table 2에 나타나듯이 타겟 조성과 비교하면 리튬양은 현저하게 낮고 반면 실리콘양은 5배이상 많이 증착되었다. 현저하게 낮은 이온전도도가 관찰되는 원인은 전하이동체의 농도가 낮은 점과 실리콘양의 증가에 따른 고체전해질의 구조변화에 의한 것으로 추측할 수 있다. 증착 후의 타겟을 관찰해 보면 Fig. 5의 빗금친 부분과 같이 타겟표면의 중심부와 주변부분에 새로운 물질이 생성된 것을 관찰 할수 있다. 이 물질을 X선 회절

Table 2. Chemical composition of lithium borosilicate film deposited by sputtering using single phase and mosaic target

		Li	B	Si
Single Phase Target	Target composition(at%)	35.90	15.39	2.56
	Film composition(at%)	7.52	10.78	13.67
	Sputtering yield	0.21	0.70	5.33
Mosaic Target	Target composition(at%)	38.88	13.90	2.32
	Film composition(at%)	14.75	13.54	9.17
	Sputtering yield	0.38	0.97	3.95

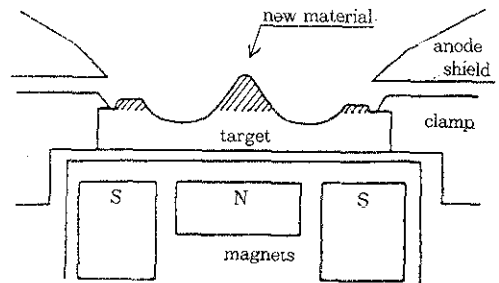


Fig. 5. Schematic drawing on a cross-section of  $7Li_2O-3B_2O_3-1SiO_2$  single phase target and new material formed on the target during sputtering deposition.

법으로 분석한 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 대부분이  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 스퍼터링시에 질량이 작은 리튬원자가 알곤입자와 충돌할 때 충분한 운동량 전달이 이루어지지 못해서 리튬원자가 기판으로 도달하지 못하고 다시 타겟으로 되돌아와서 타겟 표면에 새로운 물질을 생성한 것으로 사료된다. Dudney 등<sup>9)</sup>에 의하면 타겟내에  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 성분이 존재하면 이러한 현상이 현저하게 나타난다고 보고하였다. 본 연구에 사용된 타겟은  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  분말을 혼합하여 가압소결을 하였는데 소결과정에서 일어난 화학반응에 의해  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 성분이 생성되어 리튬 결핍현상이 나타난 것으로 사료된다. 이러한 원인에 기인한 리튬결핍현상과 실리콘양의 증가에 따른 고체전해질의 구조변화에 의해 매우 낮은 이온전도도가 나타난 것으로 사료된다.

결핍된 리튬양을 보충하기 위해 단상 타겟 표면에  $\text{Li}_2\text{O}$  pellet을 부착하여 모자이크 타겟을 제작한 후 이를 사용하여 단상 타겟과 같은 조건으로 증착한 결과  $25^\circ\text{C}$ 에서  $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 얻었다. 이와같은 이온전도도의 증가는 Table 2에 나타나듯이 박막내의 리튬양이 단상 타겟 사용시 7.52atomic%에서 모자이크 타겟사용으로 14.75 atomic%로 증가함에 따른 전하이동체의 농도증가와 실리콘양의 상대적 감소에 따른 구조변화에 기인한다고 생각할 수 있다. 구조변화를 확인하기 위해 IR spectra를 분석한 결과 Fig. 7와 같이 나타났다.

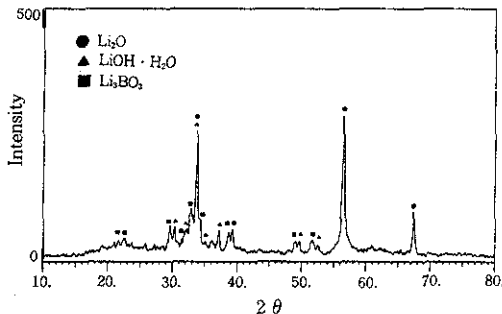


Fig. 6. The observed X-ray diffraction pattern of new material formed on the target during sputtering deposition.

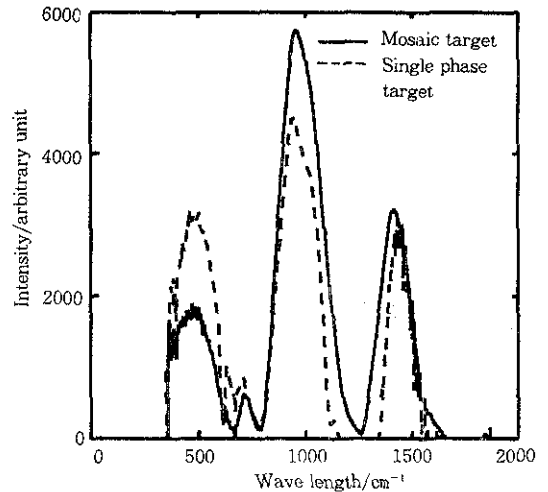


Fig. 7. IR absorption spectra of lithium borosilicate film deposited by sputtering using single phase target and mosaic target.

### 3. 2. 알곤압력의 영향

RF 스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 경우에 알곤압력의 변화가 고체전해질 박막에 어떤 영향을 미치는가를 관찰하기 위해 모자이크 타겟을 사용하여 RF출력을  $2\text{W}/\text{cm}^2$ 로 고정시키고 알곤압력을 3~21mTorr로 변화시키면서 고체전해질 박막을 증착하였다. Fig. 8에 알곤압력변화에 따른 고체전해질 박막의 리튬 이온전도도 변화를 나타냈다. 알곤압력이 증가함에 따라 박막 전해질의 이온전도도는  $10^{-9}$ 에서  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 까지 직선적으로 증가함을 보였다. 이온전도도는 식(2)와 같이 전하농도  $n$ 과 전하이동도  $\mu$ 에 의해 결정되는데, 리튬 고체전해질의 경우 전하농도는 리튬이온 농도로 결정되며 전하이동도는 고체전해질의 구조에 의해 결정된다.

$$\sigma = Zen\mu \quad (2)$$

$Ze$ : 전하량

$n$ : 전하농도

$\mu$ : 전하이동도

그러므로 알곤압력이 증가함에 따라 이온전도도가 증가하는 현상은 전하이동체인 리튬이온의 농도증가나 고체전해질의 구조변화에 기인할 것

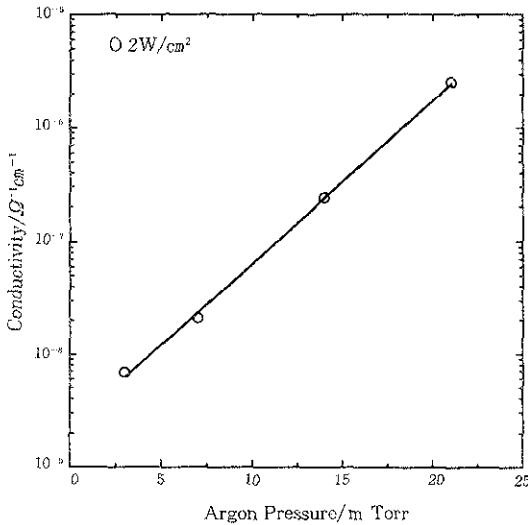


Fig. 8. Effects of argon pressure on the ionic conductivity of lithium borosilicate films deposited by sputtering using mosaic target.

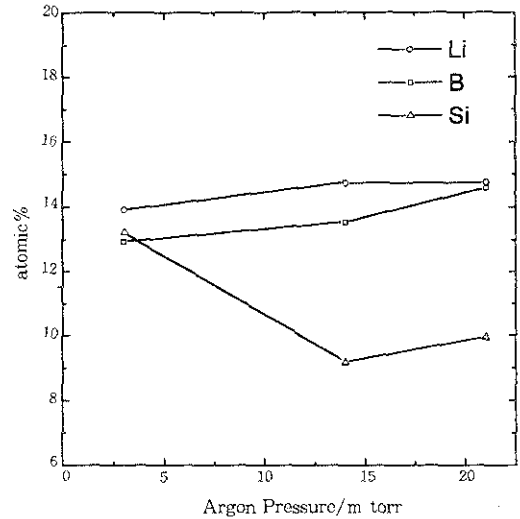


Fig. 9. Effects of argon pressure on the chemical composition of lithium borosilicate films deposited by sputtering using mosaic target.

으로 예상할 수 있다. 박막내의 리튬의 농도를 XPS로 분석한 결과 Fig. 9와 같이 알곤압력의 증가에 따라 리튬농도는 큰 변화를 보이지 않았으며 반면 실리콘양이 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 이로부터 알곤압력이 증가함에 따라 이온 전도도가 증가한 것은 전하이동체인 리튬이온의 농도증가가 아니라 고체전해질의 구조가 변화하였기 때문이라고 사료된다.

Fig. 10에 나타난 온도변화에 따른 이온전도도를 나타낸 Arrhenius plot의 기울기로부터 리튬 이온전도에 대한 활성화 에너지를 다음 식으로부터 구하였다.

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (3)$$

$\sigma$  : 이온 전도도

T : 온도

$\Delta E$  : 활성화 에너지

R : 기체 상수

그 결과 활성화 에너지는 7, 14, 21mTorr에서 각각 0.31, 0.29, 0.27eV로 나타났으며 알곤 압력이 증가함에 따라 활성화 에너지는 감소함을 보였다.

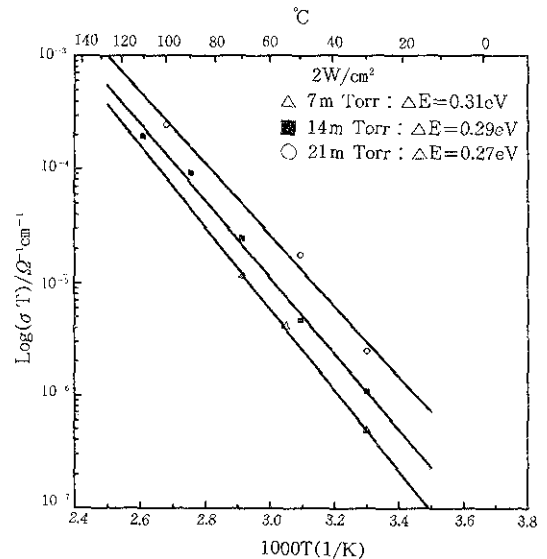


Fig. 10. Arrhenius plots of lithium borosilicate films deposited by sputtering using the mosaic target at various argon pressure.

본 연구에서 증착된 박막은 비정질이므로 구조 분석을 위해 FT-IR을 사용하여 결합구조를 관찰하였으며 그 결과 Fig. 11과 같이 465cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup>, 1430cm<sup>-1</sup> 3가지 영역에서 peak가 나타났

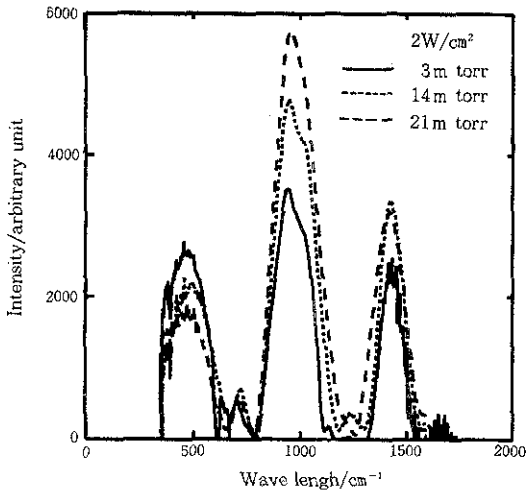


Fig. 11. Effects of argon pressure on the IR absorption spectra of lithium borosilicate film deposited by sputtering using mosaic target.

다. M. Irion 등<sup>10)</sup>에 의하면  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Li}_2\text{O}$ 계 고체전해질에서 리튬함량이 증가함에 따라  $680\text{cm}^{-1}$ ,  $960\text{cm}^{-1}$ ,  $1360\text{cm}^{-1}$  peak가 증가한다고 보고하였다. 이는 borate유리의 구조가 알카리인 리튬의 첨가에 따라 덜 개방적인 triborate 구름이나 tetraborate 구름에서 개방적인 di-triborate 구름이나 diborate 구름으로 바뀌기 때문이라고 하였다. 즉, borate 유리가 좀더 개방적인 구조가 됨에 따라  $680\text{cm}^{-1}$ ,  $960\text{cm}^{-1}$ ,  $1360\text{cm}^{-1}$  영역의 peak 강도가 증가한다는 결론을 얻었다. Fig. 11은 알곤압력이 증가함에 따라 특히  $960\text{cm}^{-1}$  영역의 peak 강도가 증가하고 있다. Irion의 결과로 비추어 볼때 알곤압력이 증가함에 따라 고체전해질의 결합구조가 좀더 개방적인 구조로 증착되는 것으로 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위해  $2\text{W}/\text{cm}^2$ ,  $14\text{mTorr}$ 에서 증착한 시편을  $250^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간, 3시간동안 열처리를 한 후 IR spectra를 분석하였다. 비정질 재료를 고온에서 장시간 유지하면 준안정상태에서 안정한 구조로 전이하기 때문에 열처리시간이 증가함에 따라 고체전해질의 구조는 덜 개방적인 구조로 바뀔 것이다. Fig. 12의 열처리결과를 보면 열처리 시간이 증가함에 따라  $960\text{cm}^{-1}$ 영역의 peak 강도가 감소하였다. 그러므로  $960\text{cm}^{-1}$ 영역의 peak의 강도가 증가한다는

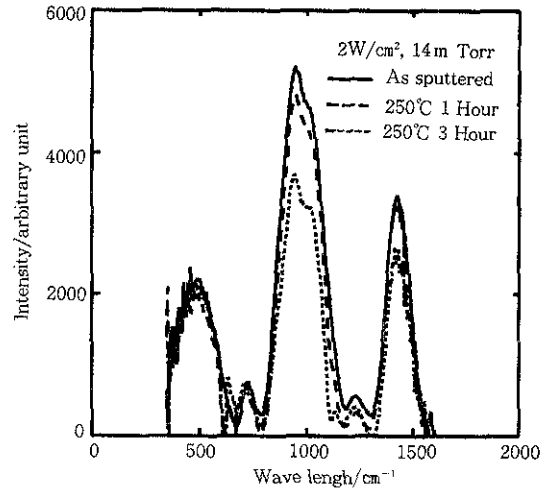


Fig. 12. Effects of annealing temperature at  $250^\circ\text{C}$  on the IR absorption spectra of lithium borosilicate film deposited by sputtering using mosaic target.

것은 고체전해질의 구조가 리튬이온의 이동이 용이한 좀더 개방적인 구조로 변하는 것으로 볼 수 있다.

Y. Ito<sup>7)</sup> 등에 의하면  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 계 고체전해질 박막에서 Fig. 13와 같이 리튬양이 증가함에 따라 (a)→(b)→(c)로 개방적인 구조로 변한다고 하였으며 이온전도도는 (b)의 경우 가장 높게 나타난다고 보고하였다. 이는 구조 (a)에서 구조 (b)로 변함에 따라 고체전해질 구조는 개방적인 구조로 변하게 되어 변형에너지항이 감소하게 되어 이온

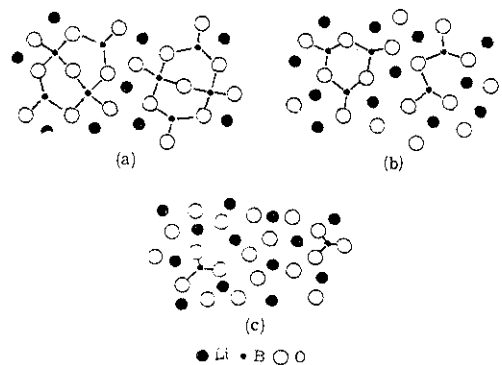


Fig. 13. Schematic structural model of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  thin films.

- (a)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
- (b)  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
- (c)  $5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

전도가 용이해져 전도도가 증가하게 되나, 구조가 (b)에서 (c)로 좀더 개방적인 구조로 변하게 되면 리튬이온이 전도하기 위한 그물구조가 파괴되어 이온전도도는 오히려 감소한다고 보고하였다. 결과적으로 알곤압력이 증가하면 증착된 고체전해질 박막은 개방적인 구조를 갖게 되어 리튬 이온의 이동이 용이해져 활성화 에너지가 감소하고 이온전도도가 증가하는 것으로 사료된다.

### 3. 3. RF 출력의 영향

RF 스퍼터링법에 의해 박막을 증착하는 경우에 RF 출력이 고체전해질 박막의 특성에 어떤 영향을 미치는지 관찰하기 위해 모자이크 타겟을 사용하여 알곤압력을 7mTorr로 고정하고 RF 출력을 각각 2W/cm<sup>2</sup>, 3W/cm<sup>2</sup>로 변화시켜 고체전해질 박막을 증착하였다. 2, 3W/cm<sup>2</sup>에서 증착한 고체전해질 박막에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 14와 같이 작성하여 그 기울기로부터 리튬이온 전도에 대한 활성화 에너지를 구한 결과 2W/cm<sup>2</sup>, 3W/cm<sup>2</sup>에서 각각 0.31eV, 0.25eV로 나타났다. 리튬 이온 전도도도 3W/cm<sup>2</sup>에서 증착한 고체전해질이 2W/cm<sup>2</sup>에서 증착한 박막보다 높은 것으로 나타났다.

동일한 시편에 대한 IR spectra를 분석한 결과

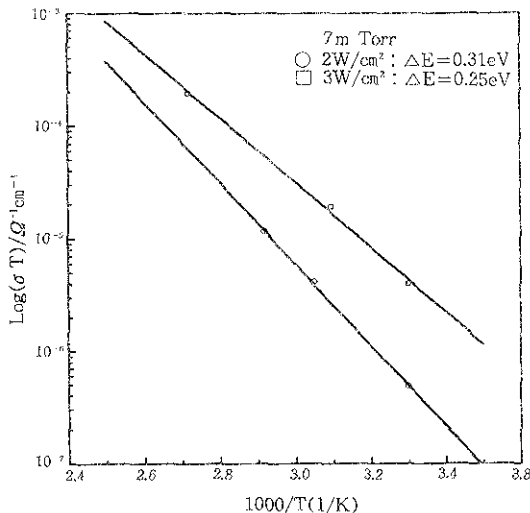


Fig. 14. Arrhenius plots of lithium borosilicate films deposited by sputtering using the mosaic target at various rf power.

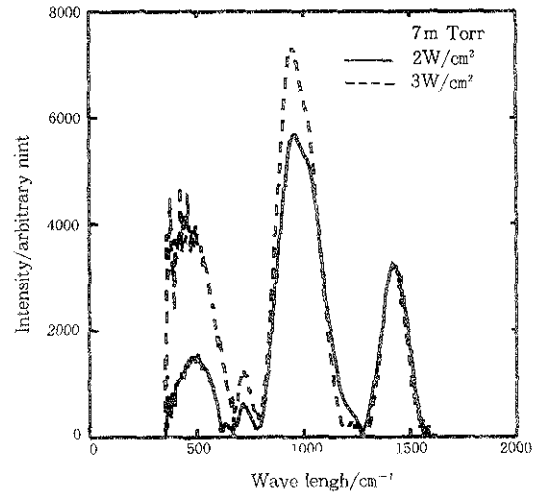


Fig. 15. Effects of rf power on the IR absorption spectra of lithium borosilicate film deposited by sputtering using mosaic target.

Fig. 15와 같이 960cm<sup>-1</sup> 영역에서의 peak의 강도가 2W/cm<sup>2</sup>에서 증착한 박막보다 3W/cm<sup>2</sup>에서 증착한 박막이 크게 나타났다. 이 결과는 알곤압력을 변화시킨 경우와 유사한 결과로 볼 수 있으며 RF 출력이 증가함에 따라 높은 운동 에너지를 갖는 원자에 의해 무질서도가 증가하여 고체전해질의 구조는 좀더 개방적인 구조로 변하게 되어 리튬이온의 전도가 용이해져 이온전도도는 증가하고 활성화 에너지는 감소하게 되는 것으로 사료된다. RF 출력의 증가에 의해 알곤입자의 운동량이 증가하여 리튬의 결핍현상이 더 생길것으로 생각할 수도 있으나 리튬이온의 농도에 의한 영향보다는 고체전해질의 구조변화에 대한 영향이 더 커서 이러한 결과가 나온 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

1) 7Li<sub>2</sub>O-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1SiO<sub>2</sub> 조성비로 제조된 단상 타겟으로 증착된 고체전해질 박막의 이온전도도는 25°C에서 10<sup>-10</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>로 낮게 나왔으며, 7Li<sub>2</sub>O-3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1SiO<sub>2</sub>과 Li<sub>2</sub>O pellet로 이루어진 모자이크 타겟으로 증착한 결과 박막의 이온전도도는 25°C에서 10<sup>-7</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>으로 증가하였다. 이는 전해질내의 리튬이온 양이 7.5at%에서 14.75at%



로 증가한 것과 실리콘양의 감소에 따른 구조변화에 따른 것으로 사료된다.

2) 박막 전해질의 IR spectra를 관찰한 결과 이온전도도가 증가함에 따라  $960\text{cm}^{-1}$  영역의 peak강도가 증가하였다. 전해질을 폐쇄적인 구조로 변화시키기 위해 박막을  $250^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 결과, 열처리 시간이 증가함에 따라  $960\text{cm}^{-1}$  영역의 peak강도는 감소하였다. 이로부터  $960\text{cm}^{-1}$  영역의 peak강도가 증가한다는 것은 고체전해질의 구조가 리튬이온의 이동이 용이한 개방적인 구조로 변하는 것으로 볼 수 있다.

3) 스퍼터링 알곤압력을  $3\sim 21\text{mTorr}$ 로 증가시키기에 따라 이온전도도는  $25^\circ\text{C}$ 에서  $7\times 10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에서  $2\times 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 으로 증가하였으며 이는 비정질 전해질의 그물구조가 개방적인 구조로 변하여 이온전도의 활성화 에너지가  $0.31\text{eV}$ 에서  $0.27\text{eV}$ 로 감소하였기 때문이라고 생각된다.

4) 스퍼터링 RF power를  $2\sim 3\text{W}/\text{cm}^2$ 로 증가시키기에 따라 이온전도도는  $25^\circ\text{C}$ 에서  $2\times 10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에서  $2\times 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 으로 증가하였으며 이는 비정질 전해질의 그물구조가 개방적인 구조로 변하여 이온전도의 활성화 에너지가  $0.31\text{eV}$ 에서  $0.25\text{eV}$ 로 감소하였기 때문이라고 생각된다.

## 참고문헌

1. G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur : *Mat. Sci. Eng.*, 83 (1989) 29
2. H. Ohtsuka and J. Yamaki : *J. App Phys.*, 28 (1989) 2264
3. H. Ohtsuka, S. Okada, and J. Yamaki: *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 964
4. B. V. R. Chowdari and K. Radhakrishnan, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 680
5. B. V. R. Chowdari and K. Radhakrishnan: *Solid State Ionics* 44, (1993) 325
6. Steven D. Jones and James R. Akridge: *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 628
7. Yukio Ito, Katsuki Miyauchi and Tetsu Oi: *J. Noncrystalline Solids*, 57 (1983) 389
8. A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier and Y. Danto: *Solid State Ionics* 9 & 10, (1983) 1439
9. N. J. Dudney, J. B. Bates, J. D. Robertson and C. F. Luck : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 210 (1991)
10. M. Irion and M. Couzi : *J. Solid State Chem.*, 31 (1980) 285