

$\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ 박막의 이온전도도에 미치는 Ti첨가 효과

이재혁, 이유기, 박종환

한양대학교 금속공학과

Effect of Ti Doping on the Ionic Conductivity of $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ Thin Film

J. H. Lee, Y. K. Lee and J. W. Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract

Thin film batteries can be used as a micro power source for electronic devices in which minute power is needed. In this study, lithium phosphorous oxynitride(LIPON) thin films were deposited as an electrolyte for lithium ion batteries using RF magnetron sputtering of lithium phosphate in N_2 . Ti was also added into the LIPON films as a second network former to enhance the ionic conductivity of the films. The optimum conditions for LIPON film deposition were sought and the electrolyte with the conductivity of $2.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ was obtained at the condition of RF power 4.4 W/cm^2 , process pressure 10 mtorr and pure nitrogen ambience. Furthermore, the conductivity of LIPON films was increased from $2.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ to $8.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ by the doping of 2.4 at.% Ti. It was also found that by adding Ti to LIPON films, Li content was increased and nitrogen content that reported having the cross-linking effect on LIPON films was also increased as confirmed by XPS.

1. 서 론

최근 이동통신, 정보통신 등의 communication 산업의 급속한 발전과 더불어 휴대용 전자기기의 소형화가 이루어지면서 기기의 소모전력 및 전원의 극소화가 절실히 요구되고 있다. 리튬 이온 이차전지는 단위체적당 높은 에너지밀도와 가벼운 중량으로 인하여 이와 같은 요구를 만족시킬 수 있을 것으로 기대되어 현재 전 세계적으로 그 연구가 활발히 진행 중에 있다. 그러나 기존의 리튬 이온 이차전지는 분말형태의 활물질과 액상의 전

해질을 기본으로 제작되고 있으며 이에 따른 제작 공정의 많은 문제점과 그 구조의 복잡성으로 인하여 소형화에 많은 문제점을 드러내고 있다.

박막전지는 전지의 각 구성요소를 고체상태의 박막형태로 증착시켜 실장함으로써 증착되는 전지의 두께나 면적을 조절하여 필요한 만큼의 용량을 얻을 수 있으며, 또한 고체전해질을 사용하여 기존의 2차전지의 액상전해질에서 문제가 되었던 저온 결빙, 고온 증발, 누액, 진동 및 충격에 대한 낮은 저항성, 환경오염 등의 문제를 해결할 수 있다. 그러나 고체전해질은 일반적으로 액상의 전해질보다

상대적으로 전도도가 낮아 전지의 큰 내부저항과 급속충전의 어려움이 큰 문제점으로 지적되고 있다.

현재 박막전지의 시도는 리튬계 2차전지에 집중되고 있는데 그 이유는 전지전압이 4V정도로 높으며 이온전도도가 큰 전해질의 박막화가 가능하기 때문이다. 리튬이온 전도성 박막 고체전해질은 크게 고분자계¹⁻³⁾와 무기물계 전해질이 연구되고 있으며, 무기물계 전해질은 다시 결정질계⁴⁻⁷⁾와 유리질계로 분류된다. 유리질계 전해질은 황화물계⁸⁾와 산화물계⁹⁻¹¹⁾ 전해질로 세분되며 이중에서 특히 산화물계에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

최근 Bates^{11, 12)} 등에 의해 연구된 질화 리튬 포스페이트계 유리질 박막(lithium phosphorous oxynitride ; LIPON)은 산화물계 물질로는 비교적 높은 전도도와 화학적 안정성을 가지고 있어 많은 주목을 받고 있다. LIPON의 경우 단일 방목형성체만으로 이루어진 구조이므로 제2의 방목형성체 첨가에 의하여 유리 방목구조의 cross-linking에 의해 박막의 리튬이온의 이동도 증가로 이온전도도가 증가되는 것으로 보고되고 있다¹³⁻¹⁵⁾. 또한 포스페이트 유리에서 첨가되는 물질에 따라서 cross-linking 정도를 glass transition temperature(Tg)로 측정하여 비교한 결과에 의하면 2가의 알카리토륨속 산화물의 경우보다 3가의 양이온을 가진 알루미늄을 첨가한 경우에 높은 것으로 보고되고 있다¹⁶⁾.

따라서 본연구에서는 LIPON박막의 이온전도도 향상을 위하여 4가의 양이온을 가진 물질을 제2방목형성체로써 첨가한다면 더 큰 cross-linking 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료되어 4가의 Ti를 첨가하고 이에 따른 박막의 특성과 최적의 증착조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

고체 전해질 막을 증착하는데 사용된 타겟은 시약급 리튬 오토포스페이트(Li₃PO₄, Aldrich 99.9

%)를 원료 분말로 사용하였으며, 칭량한 분말을 직경 3인치의 급형에 넣고 일축가압하여 성형하였다. 성형된 디스크를 알루미늄 판위에 올려 놓고 대기중에서 700°C의 온도로 1시간 가열하여 소결을 완료한 후 노냉을 실시하여 타겟을 제조하였다. 기판으로는 soda lime glass를 사용하였으며, 먼저 기판을 10%아세톤에 넣어 10분간 초음파세척을 행한 후 이소프로필알콜 세척과 N₂ blowing을 행하였다.

스퍼터링 가스로는 질소를 사용하였으며 기판의 전처리후 RF power는 4.4 W/cm², 기판온도는 ambient temperature(A.T.; chamber 내의 온도, 약 20°C), 공정압력(main pressure)은 10 mtorr, Ti의 함량은 0에서 5.9at.%로 변화시키며 RF마그네트론 스퍼터링법으로 전해질을 증착하였다. 이때 막의 조성을 변화시키기 위하여 Ti는 펠렛형태로 타겟의 표면위에 놓아 동시에 스퍼터링되게 하는 방법을 채택하였다.

이온전도도 측정을 위한 시편은 Fig. 1과 같이 제작하였는데, 하부전극으로는 알루미늄 호일을 이용하여 패턴을 제작 후 DC마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Ag를 200Å 증착하였다. 그 위에 RF마그네트론 스퍼터링법으로 LIPON박막을 1μm 증착한 후 Ag상부전극을 하부전극과 동일한 방법으로 서로 교차되도록 200Å의 두께로 증착하였다.

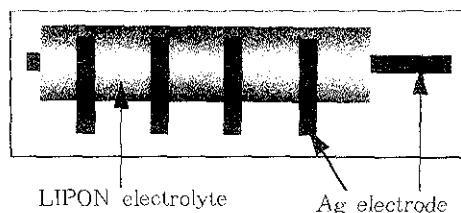


Fig. 1. Schematic diagram of cell structure.

박막의 두께는 α -step과 ellipsometer를 이용하여 측정하였고, 증착된 박막의 구조는 XRD분석을 통해 확인하였다. 또한 증착된 전해질의 조성과 전해질중 각 원소의 결합상태에 관한 정보를 얻기 위해 XPS분석을 행하였으며, 비정질인 전해질내의 결합상태를 조사하기 위하여 FTIR스펙트럼을 관찰하였다. 제작된 셀의 임피던스 측정은 impedance analyzer(EG & G, Model 6310)를 이용하여 상온에서 10Hz - 100kHz 주파수 범위에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

RF power를 2.2, 3.3, 4.4, 6.0W/cm²으로 변화시키면서 증착압력 10mtorr에서 증착시킨 LIPON 박막의 XRD패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 LIPON박막은 모든 경우에 비정질상을 보여주었다. 이는 타 연구자들의 연구결과^{12, 17, 18)}와 매우 잘 일치하였다. 또한 RF power

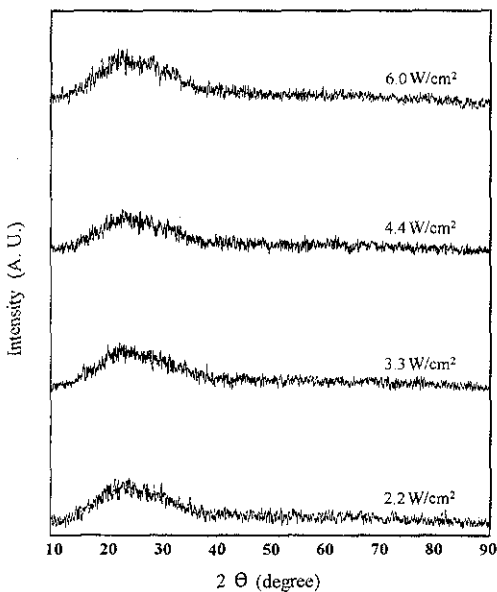


Fig. 2 XRD patterns of LIPON films deposited with different RF power values.

가 증가함에 따라 증착속도도 증가하였으나 6.0 W/cm²의 경우에는 타겟 표면에 크랙이 형성되고 타겟으로부터 입자들이 떨어져 나와 증착된 박막의 균일도(uniformity)가 현저히 감소하는 현상이 관찰되었다.

Fig. 3은 RF power가 4.4 W/cm², 공정압력은 10 mtorr, 기판온도는 A.T.에서 기판 중심으로 부터 2cm 떨어진 곳에서의 LIPON박막의 증착속도를 나타낸 것이다. 타겟과 기판과의 거리가 3~5cm까지는 증착속도가 급격히 감소하였으나, 5~7cm에서는 증착속도가 완만한 감소를 보였다. 타겟과 기판거리가 가까워질수록 증착속도는 증가함을 알 수 있는데, 이것은 스퍼터링되어 타겟으로부터 떨어져 나오는 입자가 기판까지 도달하는 경로가 상대적으로 짧아지고 또한 기판 이외의 곳으로 증착되는 비율이 감소했기 때문이라고 생각된다. 또한 동일한 조건에서 기판과 타겟거리를 2~7cm로 변화시키면서 기판의 중심으로부터 5cm 떨어진 곳까지 증착된 LIPON박막의 균일도를 측정 한 결과가 가장 균일한 경우는 기판과 타겟거리가 4cm인 때였다.

RF마그네트론 스퍼터링의 경우 증착시의 압력은

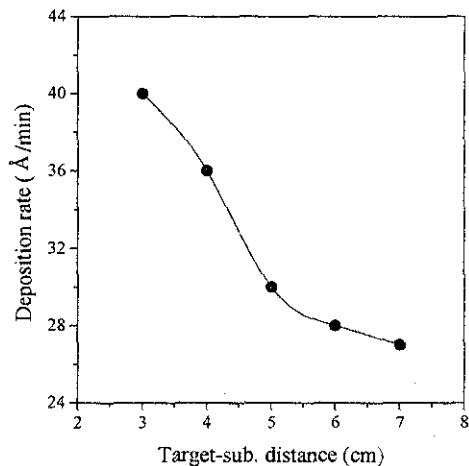


Fig. 3 Deposition rate of LIPON films as a function of target-substrate distance.

수 mtorr에서 수십 mtorr의 값들이 일반적으로 적용된다. 너무 낮은 압력에서는 스퍼터링 가스의 이온화가 불충분하여 플라즈마의 유지가 어려워지고, 너무 높은 압력에서는 가스중 간의 지나친 충돌에 의해 기판에 도달하는 입자의 에너지가 저하되기 쉽다. Fig. 4와 Fig. 5는 RF power 4.4 W/cm²하에서 증착압력에 따른 증착속도와 이온전도도값을

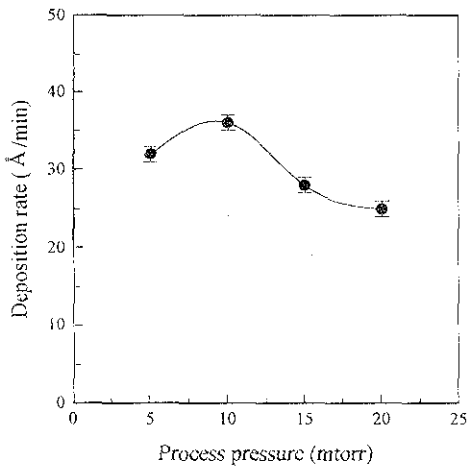


Fig. 4 Deposition rate of LIPON films as a function of process pressure.

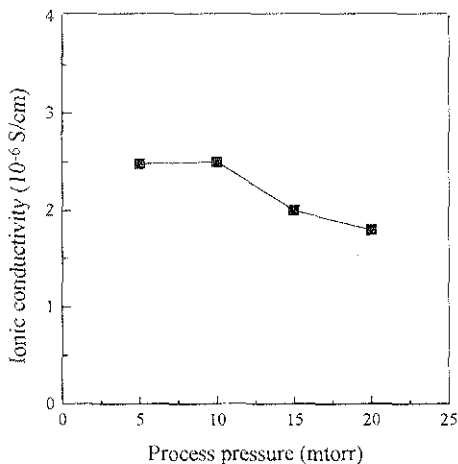


Fig. 5 Ionic conductivity of LIPON films as a function of process pressure.

나타낸 것으로 증착압력 10 mtorr까지는 증착압력이 증가할수록 플라즈마 밀도의 증가에 의한 증착속도의 증가를 보였으나 10 mtorr이상의 압력에서는 오히려 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 타겟으로부터 떨어져 나온 입자가 플라즈마 밀도의 과도한 증가로 인하여 많은 충돌로 에너지를 잃게되어 효율적인 증착이 어려워졌기 때문이라고 생각된다. 또한 증착압력이 10 mtorr까지 증가함에 따라 이온전도도는 거의 변하지 않는 일정한 값을 보였으나 비교적 높은 압력인 15 mtorr와 20 mtorr로 증가함에 따라 감소하여 증착막의 막특성 저하에 대한 우려가 된다.

따라서 이후의 전해질 증착은 RF power는 4.4 W/cm², 증착압력은 높은 증착속도와 전도도를 보이는 10 mtorr, 타겟과 기판과의 거리는 4cm에서 행하였다.

Fig. 6은 Ti함량이 LIPON박막의 이온전도도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다른 증착조건들을 상기와 같이 고정시키고 Ti함량만을 0, 2.4, 4.2, 5.9 at.%로 변화시켜가면서 증착한 LIPON박막의 이온전도도를 나타낸 그림이다. Ti를 첨가한 LIPON박막의 이온전도도는 Ti 2.4 at.% 첨가시 8.6

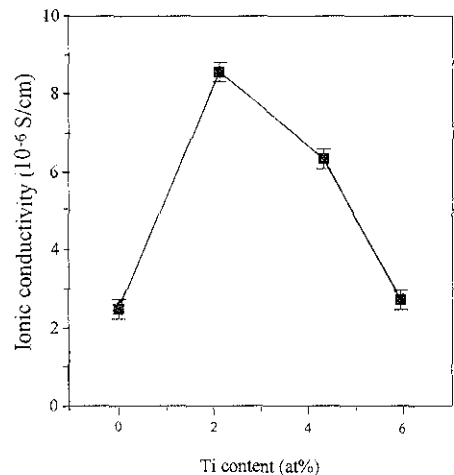


Fig. 6 Ionic conductivity of LIPON films as a function of Ti content.

$\times 10^{-6}$ S/cm의 최대값을 나타냈고, Ti이 2.4 at.% 이상 첨가된 경우에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 또한 Fig. 7에 나타난 임피던스 측정결과를 보면 Ti 2.4 at.% 첨가된 경우의 내부저항이 Ti 첨가전의 LIPON박막에 비해 상당히 감소했음이 관찰되었다. Ti 2.4 at.% 첨가시 관찰된 이온전도도의 증가는 Ti이 LIPON박막내에서 제2망목 형성체로써 작용하여 박막의 구조를 보다 많은 cross-linking이 이루어 지도록 만들었기 때문인 것으로 생각되어 이를 확인하기 위해 FTIR스펙트럼 관찰을 시도하였다. 그러나 첨가된 Ti의 양이 적고 포스페이트의 피크가 상대적으로 매우 강하여 타이타늄 첨가에 의한 새로운 스펙트럼의 변화를 관찰하지는 못하였다.

박막의 구조뿐 아니라 전하운반자의 농도 또한 박막 전해질의 이온전도도에 영향을 미치는 인자이므로 전하운반자인 리튬 이온의 함량 분석을 위

하여 XPS분석을 실시하였다.

Fig. 8은 Ti을 첨가하지 않은 LIPON박막의 XPS스펙트럼을 나타낸 것이며 Table 1은 Ti첨가 전과 Ti 2.4 at.% 첨가 후의 LIPON박막의 조성을 나타낸 표이다. Ti을 첨가한 시편에서는 박막 내 전하운반자인 리튬의 함량이 22.4 at.%에서 26.4 at.%로 증가하였다. 또한 LIPON박막의 구조에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있는 질소의 함량도 증가하였는데, 질소의 치환에 의하여 얻어지는 이온전도도의 증가에 관하여 Bates¹⁸⁾ 등은 스퍼터링에 의하여 얻어진 LIPON전해질에서 질소의 결합상태를 보면 질소가 막중에서 =N-와 -N< 형태로 결합하며 이중 주로 후자에 의하여 일어난 cross-linking이 전도도증가의 주된 원인이라고 하였다.

특히 Marchand^{19, 20)} 등과 Day^{21, 22)} 등은 =N-와 -N< 형태의 결합을 한 질소가 각각 397.8eV와 399.3eV에서 나타난다고 보고하였는데, 이 결과는 본 실험의 Fig. 9의 결과와 잘 일치하며, 또한 Fig. 9는 LIPON전해질내에서 리튬 이온의 이동이 용이토록 박막의 구조를 cross-linked 구조로

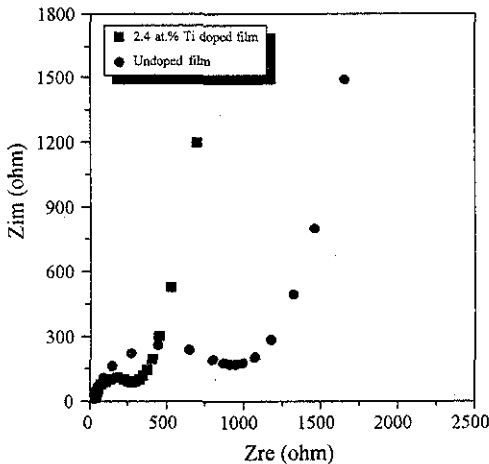


Fig. 7 Impedance spectra of the undoped and 2.4 at.% Ti doped LIPON films.

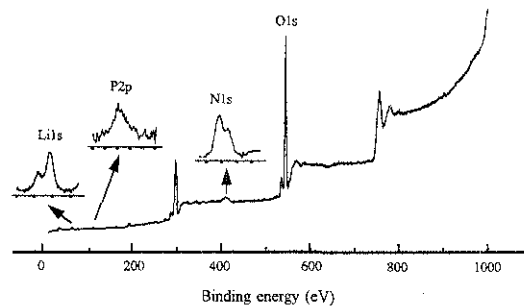


Fig. 8 XPS spectrum of the undoped LIPON thin film.

Table 1 Compositions of the undoped and 2.4 at.% Ti doped LIPON films.

Composition	Li	P	O	N	Ti	Li _x PO _y N _z Ti _w
LIPON film						
Undoped film	22.4	34.5	38.56	4.5	—	Li _{0.55} PO _{1.12} N _{0.13}
2.4 at.% Ti doped film	26.4	30.6	35.0	5.6	2.4	Li _{0.87} PO _{1.14} N _{0.18} Ti _{0.07}

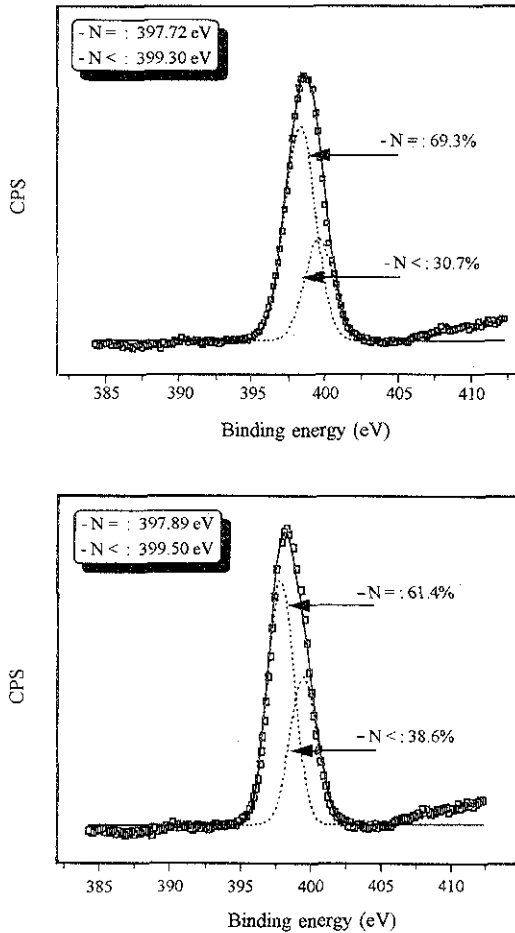


Fig. 9 N1s XPS spectrum of the (a) undoped and (b) 2.4at.% Ti doped LIPON films, respectively.

만드는 것으로 보고되고 있는 -N< 결합의 막 증 비율이 Ti첨가 전 30.7%에서 Ti 2.4 at.% 첨가 후 38.6%로 증가함을 보여주고 있다. 이는 박막의 구조를 보다 cross-linked구조로 만들 목적으로 첨가한 Ti이 LIPON박막의 구조에 대한 영향 뿐 아니라 전하운반자인 리튬 및 질소의 함량도 증가시키는 역할을 한 것으로 생각된다.^{18, 23, 24)} 따라서 증가된 이온전도도는 Ti첨가로 인하여 상기와 같이 LIPON박막내 질소결합형태의 변화와 박막 구조의 변화 및 조성변화 등의 복합적인 효과에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

RF마그네트론 스퍼터링법으로 Ti을 첨가하여 LIPON박막을 증착시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) RF마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 순수 LIPON박막의 이온전도도는 RF power 4.4 W/cm², 증착압력 10 mtorr, 스퍼터링 가스로 N₂를 사용한 경우 2.5×10⁻⁶ S/cm의 최대값을 나타내었다.

2) XRD 패턴의 결과로부터 증착된 모든 LIPON 박막은 비정질상임이 확인되었다.

3) RF power 4.4 W/cm², 증착압력 10 mtorr, 스퍼터링 가스로 N₂를 사용한 경우 Ti이 2.4 at.% 첨가된 LIPON박막에서 리튬 함량이 22.4 at.% 에서 26.4 at.%로, 또한 질소함량이 4.5 at.%에서 5.6 at.%로 증가하였다.

4) RF power 4.4 W/cm², 증착압력 10 mtorr, 스퍼터링 가스로 N₂를 사용하여 Ti을 2.4 at.% 첨가한 경우 순수 LIPON전해질 박막에서 얻을 수 있는 이온전도도의 3배이상에 달하는 8.6×10⁻⁶ S/cm의 전도도를 얻었다.

5) Ti함량이 2.4 at.% 이상인 경우 LIPON박막의 이온전도도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. M. B. Amand, J. M. Chabagno and M. Duclot : Extended Abstracts of Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, September 20-22 (1978)
2. M. Alamgir and K. M. Abraham: Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives, Edited by G. Pistoia,

- Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, (1994) 93
3. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : Polymer Electrolyte Reviews-2, Elsevier Applied Science, London (1989)
 4. U. V. Alpen, A. Rabenau, and G. H. Tatlat: Applied Physics Letters, 30(12) (1977) 621
 5. H. Y-P. Hong : Mater. Res. Bul., 13 (1978) 117
 6. P. G. Bruce and A. R. West : Mat. Res. Bul., 15 (1980) 379
 7. P. G. Bruce and A. R. West : J. Solid State Chemistry, 44 (1982) 354
 8. M. Menetrier : Ph D. Thesis, L'Universite De Bordeaux, (1985) 17
 9. A. Levasseur, M. Kbal, P. Hagenmuller, G. couturier, and Y. Danto : Solid State Ionics, 9/10 (1983) 1439
 10. J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney, and F. X. Hart : J. Electrochem. Soc., 142 (1995) L149
 11. X Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., and F. X. Hart : J. Electrochem. Soc., 144(2) (1997) 524
 12. J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, and R. A. Zuhr: J. Power Sources, 54 (1995) 58
 13. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson: Solid State Ionics, 53-56 (1992) 647
 14. N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, C. F. Luck, and J. D. Robertson : Solid State Ionics, 53-56 (1992) 655
 15. Y. G. Kim, K. B. Kim, and T. Kang : Proc. of the 2nd Pacific Rim International Conference on Advanced materials and Processing, Edited by K. S. Shin, J. K. Yoon and S. J. Kim, The Korean Institute of Metals and Materials, (1995) 1599
 16. J. J. Hudgens and S. W. Martin : J. Am. Ceram. Soc., 76(7) (1993) 1691
 17. Steven D. Jones and J. R. Akridge : Solid State Ionics, 53-55, (1992) 628
 18. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson : J. Power Sources, 43/44 (1993) 103
 19. R. Marchand, K. Agliz, L. Boukbir and A. Quemerais : J. Non-Cryst. Solids, 103 (1988) 35
 20. R. Marchand : J. Non-Cryst. Solids, 56 (1983) 173
 21. R. K. Brow, M. R. Reidmeyer and D. E. Day : J. Non-Cryst. Solids, 99 (1988) 178
 22. D. E. Day: J. Non-Cryst. Solids, 112 (1989) 7
 23. Y. C. Kim and S. K. Joo : Proceedings of 2nd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Edited by K. S. Shin, J. K. Yoon, and S. J. Kim, The Korean Institute of Metals and Materials, (1995) 1587
 24. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson : Solid State Ionics, 53-56 (1992) 647