

## RF 스퍼터법을 이용한 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 리튬 이차전지 양극활물질 박막 제조 및 전기화학적 특성

채수만<sup>1</sup>, 심종표<sup>2</sup>, 선호정<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 군산대학교 신소재공학과

<sup>2</sup> 군산대학교 나노화학공학과

### Fabrication of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode Thin Films by RF Sputtering for Thin Film Li-ion Secondary Batteries and Their Electrochemical Properties

Suman Chae<sup>1</sup>, Joongpyo Shim<sup>2</sup>, and Ho-Jung Sun<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea

<sup>2</sup> Department of Nano and Chemical Engineering, Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea

(Received February 11, 2017; Revised April 13, 2017; Accepted April 16, 2017)

**Abstract:** In this study,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode material and LiPON solid electrolyte were manufactured into thin films, and the possibility of their use in thin-film batteries was researched. When the RTP treatment was performed after  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin-film deposition on the SUS substrate by a sputtering method, a  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin film was successfully manufactured. The LiPON solid electrolyte was prepared by a reactive sputtering method using a  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  target and  $\text{N}_2$  gas, and a homogeneous and flat thin film was deposited on a  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin film. In order to evaluate the electrochemical properties of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films, coin cells using only a liquid electrolyte were prepared and the charge/discharge test was conducted. As a result, the amorphous thin film of RTP treated at  $600^\circ\text{C}$  showed the highest initial discharge capacity of about  $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ . In cases of coin cells using liquid/solid double electrolyte, the discharge capacities of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films were comparable to those without solid LiPON electrolyte. It was revealed that  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films with LiPON solid electrolyte were applicable in thin film batteries.

**Keywords:**  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , Cathode, Thin film, Thin film battery, Sputtering

### 1. 서론

반도체 제조 기술의 발전으로 인해 초소형 전자기기  
 에 실장되는 미세 소자 및 MEMS는 더욱 정밀해 지고  
 그에 적합한 에너지원의 필요성이 증가하고 있다. 그중

하나로 박막전지가 주목받고 있으며 다양한 연구가 진  
 행되고 있다 [1-4]. 박막전지는 박막 증착 기술을 활용  
 하여 전지의 양극, 음극, 전해질과 같은 전지의 구성요  
 소를 박막으로 제작해 경박단소화시킨 이차전지를 말한  
 다. 이렇게 제작되는 박막 전지는 다양한 크기 및 형태  
 로 제작할 수 있고, 온칩(on-chip)화가 가능하기 때문에  
 마이크로 센서 등 벌크형 전지와는 다른 분야에 적용할  
 수 있다. 또한, 고체전해질의 사용으로 인해 전극에서의  
 부반응에 의한 가스의 발생을 원천적으로 방지할 수 있  
 으며, 분리막을 사용하지 않아도 양극과 음극을 격리 시

a. Corresponding author; [hjsun@kunsan.ac.kr](mailto:hjsun@kunsan.ac.kr)

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons  
 Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>)  
 which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any  
 medium, provided the original work is properly cited.

킬 수 있어 내부 단락의 방지가 확실하다는 장점이 있다.

리튬 이온 이차 전지는 양극 소재의 종류에 따라 전지의 용량과 전압이 달라지기 때문에 양극의 개발이 중요하다. 현재 상용화된 대표적인 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$  등 층상계 물질인데, 이를 대체하고자 하는 노력이 이루어져 왔으며 [5-7], 그 중 실리케이트(silicate)계 재료인  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 가 관심을 받아왔다 [8-10].  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 는 친환경적이고 경제적인 뿐만 아니라 Mn이 두 번의 산화/환원 반응을 하여 단위화학식 당 2개의 리튬을 이용할 수 있기 때문에 약 330 mAh/g의 높은 이론용량을 나타낸다 [10]. 이러한 장점이 있는  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질은 고온상인  $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  상과 저온상인  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  상의 동소체를 지니고 있다.  $\gamma\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  상의 경우 리튬 이온의 삽입/탈리가 불가능한 구조로 되어 있지만  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  상의 경우 리튬이 일렬로 배열된 구조를 이루고 있기 때문에 리튬의 이동이 용이해 전기화학적 특성을 얻을 수 있다 [11].

본 연구에서는 고용량 리튬 이온 이차 전지 소재인  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말을 스퍼터 타겟으로 제작하여 스퍼터법으로 박막을 제조하였으며, LiPON (lithium phosphorous oxynitride) 고체전해질 박막을 적용하여 충방전 특성을 조사함으로써 양극 박막으로의 적용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극활물질 분말 스퍼터 타겟 제조

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말을 플래네터리 볼밀(planetary ball-mill)을 이용한 고상반응법으로 제조하였다 [12]. 원료로 lithium hydroxide (LiOH), manganese carbonate ( $\text{MnCO}_3$ ), silica fumed ( $\text{SiO}_2$ , 7 nm)를 물비에 맞게 칭량하여 습식으로 분쇄 및 혼합하였으며 용매로 에탄올을 이용하였다. 직경 1 mm 크기의 지르코니아 볼(zirconia ball)을 이용해 600 rpm으로 3시간 동안 밀링하였으며 제조된 슬러리는 건조 후 전기로에서 600°C 온도로 12시간 동안 하소하여  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말을 합성하였다. 하소 시 Mn의 산화를 방지하여  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  상형성이 가능하도록 질소 가스 분위기 하에서 진행하였다 [13]. 전체적인  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말 제조 공정을 그림 1에 나타내었다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막을 스퍼터법으로

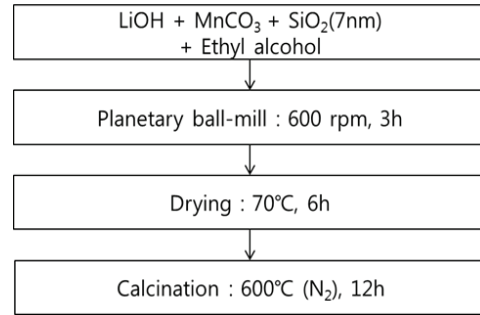


Fig. 1. The synthesis process of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  powder.

증착하기 위해 합성된  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말로 스퍼터 타겟을 제조하였다. 직경 3 inch, 높이 6 mm의 구리 용기에 합성된  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말을 채우고 프레스로 압착하여  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말 스퍼터 타겟을 제작하였다.

### 2.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극 박막 증착 및 결정화

준비된  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말 스퍼터 타겟을 RF 스퍼터(RF sputter) 장치에 장착 후 스퍼터링하여 증착하였다. 기판은 두 종류를 이용하였는데, 하나는 열산화막이 성장된  $\text{SiO}_2$  (100 nm)/Si 기판을 이용하였고 다른 하나는 steel use stainless (이하 SUS) 기판을 이용하였다. 증착전력은 RF 50 W와 RF 100 W 두 가지로 변화시켰으며 증착시간은 3~12시간 범위에서 변화시켰다. 공정가스는 Ar 가스를 이용하였으며 공정압력은 3 mTorr를 유지하였다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막을 스퍼터법으로 증착 시 비정질 상태의 박막이 형성된다. 이러한 박막을 결정화시켜  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 양극 박막으로 제조하기 위해 RTP 처리를 실시하였다. RTP 처리 시 온도를 600°C부터 900°C까지 변화시켰으며 승온 속도는 20°C/sec로 실시하였고 설정 온도에서 2분간 유지하였다.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 Mn의 산화를 방지하기 위해 질소 가스 분위기 하에서 진행하였다.

### 2.3 LiPON 고체전해질 박막 제조

LiPON 고체전해질 박막은 질소 분위기 하에서  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  스퍼터 타겟을 이용한 RF 반응성 스퍼터링으로 제조하였다 [14,15]. LiPON 고체전해질 박막을 분석하기 위해 세 가지 종류의 기판에 박막을 증착하였다. 박막의 두께

및 미세구조를 분석하기 위해  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판을 이용하였으며, 리튬 이온전도도를 측정하기 위해 SUS 기판에  $\text{Al}/\text{LiPON}/\text{SUS}$  구조의 박막을 제조하였다. 또한 LiPON 고체전해질을 적용한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 박막의 충방전 시험을 위해 SUS 기판에  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 박막을 증착하고 그 위에 LiPON 고체전해질을 증착하여  $\text{LiPON}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{SUS}$  구조의 박막을 제조하였다.

## 2.4 구조 및 표면 분석

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말과  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 결정성을 엑스선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, EMPYREAN)를 이용하여 분석하였다. 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM, S-4800)을 통해  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막과 LiPON 박막의 두께 및 미세구조를 분석하였다. 이차 이온 질량 분석(secondary ion mass spectrometry, SIMS, IMS 7f)을 통해  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판과 SUS 기판에 증착한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 원소분석을 진행하였다.

## 2.5 코인셀 제작 및 전기화학 분석

LiPON 고체전해질을 적용한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 특성을 비교 평가하기 위해 두 가지 종류의 박막을 양극으로 사용하였다. 하나는 SUS 기판에  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막만 증착한 것으로 액체전해질만 사용하여 코인셀을 제조하였으며, 다른 하나는  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막 위에 LiPON 고체전해질 박막을 증착하여 액체전해질과 고체전해질을 이중으로 사용한 코인셀을 제조하였다. 음극은 리튬 금속을 사용하였고 충방전 시험에 사용된 전해액은 1.0 M  $\text{LiPF}_6$ 를 EC (ethylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), EMC (ethyl methyl carbonate) (1:1:1 비율) 혼합액에 용해시킨 제품(테크노세미켄)을 사용하였다. 코인셀의 조립은 아르곤(Ar)이 채워진 글로브 박스에서 진행되었으며, 코인셀에  $1 \text{ cm}^2$ 의 전극을 놓고 분리막(PE, 25  $\mu\text{m}$ , Celgard)과 리튬 금속 호일(0.37 mm thick, Aldrich)를 차례로 넣은 후 전해액을 첨가하고 전지를 조립하였다. 제조된 전극의 충방전 시험은 코인셀(2032, Hosen)과 충방전 시험기(battery cyler, WBCS 3000, WonA Tech)에서 이루어졌다 [16]. LiPON 고체전해질 박막의 리튬 이온전도도는 SUS 기판에  $\text{Al}/\text{LiPON}$  박막을 증착하여 전기화학 임피던스 분광

법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극 박막 제조

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말 제조 시 플래네터리 볼밀을 이용한 고상반응법으로 합성하였는데, 그림 2의 XRD 분석 결과와 같이 거의 단일상의  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말을 합성할 수 있었다. 이  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극활물질 분말로 스퍼터 타겟을 제조하여 스퍼터법으로 박막 증착하였다.

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막 증착 후 미세구조를 관찰한 결과 그림 3(a)의 단면 미세구조 사진과 같이 약 100 nm의 열산화막 층 위에 약 470 nm의 두께로 증착된 박막을 관찰할 수 있었으며 표면이 균질하고 평탄하게 증착된 것을 그림 3(b)의 기울인 박막의 표면에서도 확인할 수 있었다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막은 스퍼터법으로 상온에서 증착하였기 때문에 비정질 상태의 박막이 형성되었을 가능성이 크므로 결정화시켜  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 박막을 얻기 위해 RTP 처리 후 XRD 분석을 진행하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. RTP 처리 하지 않은 박막은 비정질 상태이므로 XRD 분석 시 회절 피크가 검출되지 않았다. 700, 800°C의 온도로 RTP 처리한 박막에서도 회절 피크가 검출되지 않은 것으로 보아 결정화가 이루어지지 않았다고 판단된다. 반면 900°C에서 RTP 처리한 박막은 결정화가 이루어져 회절 피크가 검출되

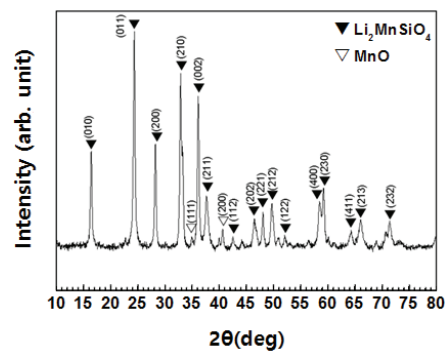
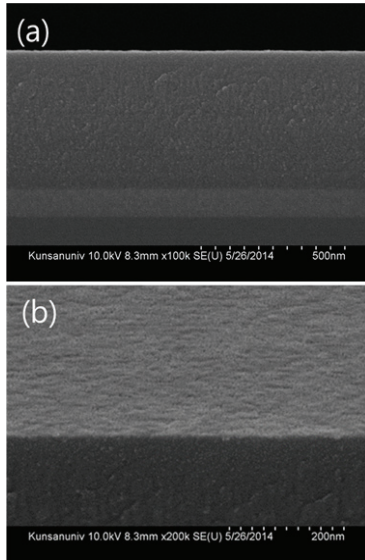
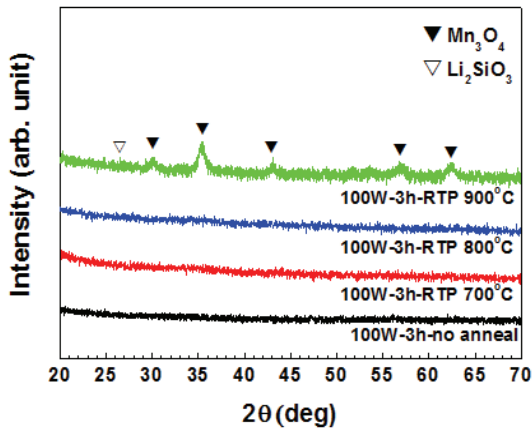


Fig. 2. XRD pattern of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  powder.



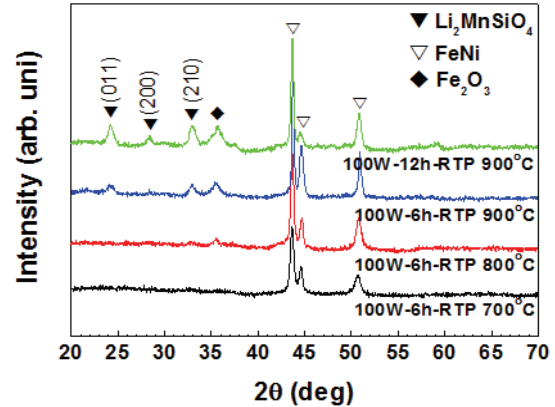
**Fig. 3.** FESEM images of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin film deposited at 100 W for 3 h on the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate. (a) Cross-sectional view and (b) tilted view.



**Fig. 4.** XRD patterns of the RTP treated  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films deposited on the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates.

었으나 원하던  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 피크가 아닌  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  피크와  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  피크가 검출되었다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  박막의 증방전 시험은 코인셀을 사용하여 실시하기 때문에 실제로는 SUS 집전체상에 증착하게 된다. 따라서 SUS 집전체를 기판으로 사용하여  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  박막 제조를 시도하였다. 박막 증착 조건은  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에 증착할 때와 같으나 증착 시간만 6시간으로 증가시켜 박막의 두께를 높였다. 박막의 두께를 높이면 XRD 분석 시 검출되는 회절 X선의 양이 많아져 피크의 강도가



**Fig. 5.** XRD patterns of the RTP treated  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films deposited on the SUS substrates.

증가하기 때문에 더 정확한 분석이 가능하다. Quinzeni *et al.*은 본 실험 방법과 동일한 방법으로  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  및  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$  박막필름을 제조하였으나 Fe/Mn/Si/O 혼합물이 형성됨을 보고하였다 [17]. 본 연구에서는 박막의 결정성을 향상시키기 위해 RTP 처리하였는데, 조건은  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에 증착할 때와 동일하게 실시한 뒤 XRD 분석을 진행하였다. 그 결과를 그림 5에 나타내었는데  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에서와 같이 700°C와 800°C로 RTP 처리한 박막에서는 결정화가 이루어지지 않아  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 피크는 검출되지 않았다. 그런데 900°C로 RTP 처리한 박막에서  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 피크가 검출되었다.

더욱 명확한 분석을 위해 증착 시간을 12시간으로 늘려 증착한 뒤 900°C에서 RTP 처리 후 XRD 분석 결과 재현성 있는 결정화  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 박막이 제작된 것을 확인할 수 있었다. 한편 모든 박막에서 검출된 FeNi 피크와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  피크는 SUS316L의 구성성분으로 SUS 기판에서 검출된 피크이다.

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에 증착하고 RTP 처리하였을 경우  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  상이 나타나지 않고 동일한 공정조건이지만 SUS 기판에 박막을 제조하였을 시  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  상을 얻을 수 있었는데, 이와 같이 기판 종류에 따라 상형성 차이를 보이는 원인을 조사하기 위해 각 기판에 제조된 박막을 SIMS 분석하였으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. SIMS 분석에 사용된 박막은 900°C 온도로 RTP 처리하여 결정화시킨 박막을 이용하였다. 그림 6(a)는  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에 증착된 박막의 SIMS 분석 결과인데, 열처리 전 I 구간은 증착된 박막층이고 II 구간은 기판의  $\text{SiO}_2$  막층이며 III 구간은 기판의 Si 단결정층으로 구분

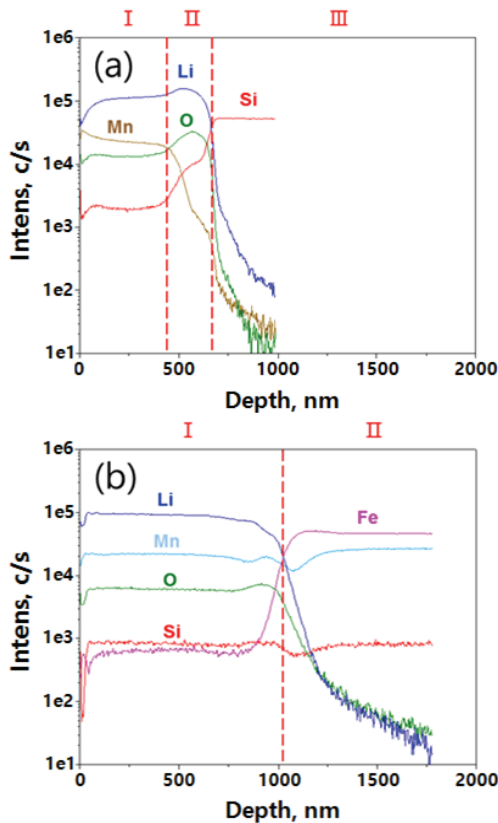


Fig. 6. SIMS depth profiles of the RTP treated  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films (a) deposited on the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate and (b) deposited on the SUS substrate.

할 수 있다. 여기서 특이한 점은 열처리 후  $\text{SiO}_2$  막층인 II 구간에서 Mn의 농도는 감소하지만, Li 농도는 증가하는 것으로 보아  $\text{SiO}_2$  막층에 Li이 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 Li이  $\text{SiO}_2$  막층 내부로 확산되고 그에 따라 박막의 Li이 결핍되어  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  상이 형성되었으며 잔존하는 Li은  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  상으로 형성된 것이라 판단된다. 반면 그림 6(b)에 나타난 SUS 기판에 증착된 박막의 경우 열처리 전 박막층인 I 구간과 SUS 기판층인 II 구간으로 나눌 수 있는데,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판과는 달리 열처리 후 Li이 SUS 기판 내부로 확산되는 현상을 나타내지 않는다. 따라서 SUS 기판에 증착 후 열처리한 박막은 Li이 결핍되지 않아 결정화  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 박막이 제조될 수 있었다.

### 3.2 LiPON 고체전해질 박막 제조

박막전지를 위한 LiPON 고체전해질 박막의 리튬 이

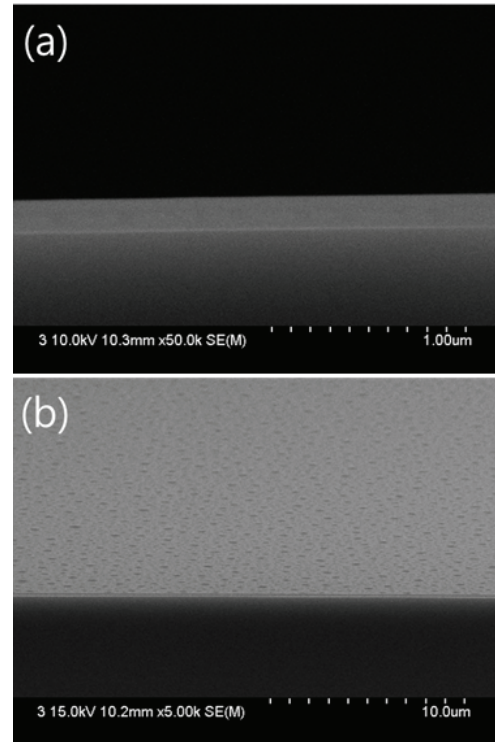


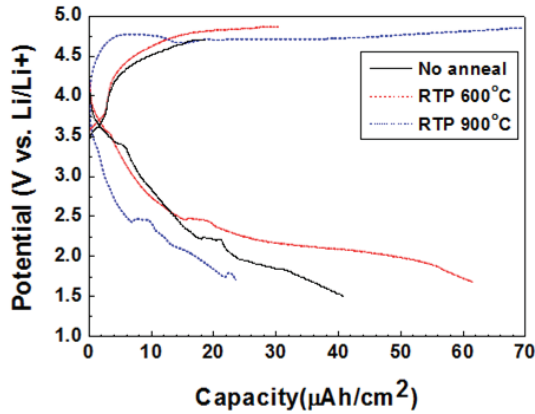
Fig. 7. FESEM images of the LiPON solid electrolyte thin film deposited at 50 W for 20 min on the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates: (a) cross-sectional view and (b) tilted view.

온전도도를 Al/LiPON/SUS 구조의 테스트패턴을 제조하여 측정하였다. LiPON 고체전해질 박막의 리튬 이온 전도도는 질소 가스 압력에 따라 달라진다고 알려져 있는데 [18], 질소 가스 압력을 1, 3, 10 mTorr로 변화시키며 박막 증착한 결과 질소 가스 압력 10 mTorr에서 증착한 LiPON 고체전해질 박막의 리튬 이온전도도가  $4.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 로 가장 높게 측정되었다.

질소 가스 압력 10 mTorr에서 증착한 LiPON 고체전해질 박막의 미세구조 사진을 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)는 단면 사진이며 그림 7(b)는 박막을 기울여 표면을 관찰한 사진인데 두 사진에서 모두 평탄하고 균질한 박막이 형성되어 박막 전지를 위한 고체전해질로 활용하기에 적합하다고 판단된다.

### 3.3 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 양극 박막의 전기화학적 특성

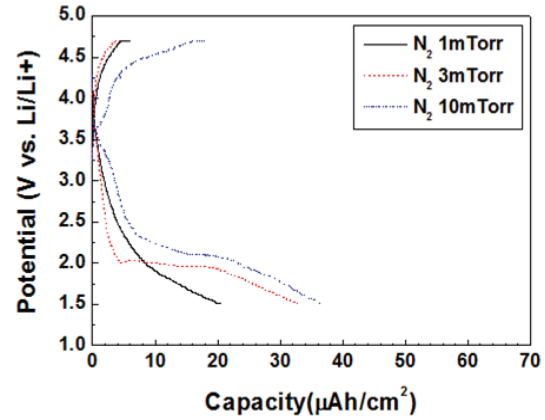
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 SUS 기판에 전력 50 W, 3시간 조건으로 박막을 증착하였다. 박막 증착 후 코인셀을 제작하여 충방전 시



**Fig. 8.** Charge-discharge curves of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films with and without annealing by RTP. The RTP temperature was 600°C or 900°C. Only liquid electrolyte was adopted.

험을 진행하였으며 충방전 곡선을 그림 8에 나타내었다. 이 경우 고체전해질에 의한 영향을 배제하고 순수한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 충방전 특성을 조사하기 위해 액체전해질만 적용하여 코인셀을 조립하여 특성을 평가하였다. 초기 방전 용량이 RTP 처리 하지 않은 박막은 약  $40 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 이고, 600°C에서 RTP 처리한 박막은 약  $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 이며, 900°C에서 RTP 처리하여 결정화시킨  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막은 약  $25 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 나타났다.

900°C에서 RTP 처리하여 결정화시킨  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막에서 가장 높은 초기 방전 용량이 나올 것이라 예상하였으나 오히려 가장 적은 초기 방전 용량을 나타내었다. 이러한 결과가 나타난 것은  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 배향성과 관련 있다고 생각된다.  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  상은  $\text{MnO}_4$  사면체와  $\text{SiO}_4$  사면체 사이에 a 축 방향으로 리튬의 이동 통로가 형성되기 때문에 a 축 방향이 기판에 수직으로 박막의 배향이 형성되어야 원활한 리튬의 삽입,탈리가 일어날 수 있다. 그러나 그림 5에서 확인할 수 있는 바와 같이  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  박막은 여러 결정면으로 배향되어 있고 a 축 배향이 미미하다. 이 때문에 결정화시켜  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상을 합성하였음에도 불구하고 리튬의 이동 통로가 막힘으로써 비정질 상태의 박막보다 적은 초기 방전 용량을 나타낸 것으로 판단된다. 그리고 열처리 하지 않은 박막보다 비정질 박막이지만 600°C에서 RTP 처리한 박막의 초기 방전 용량이 더 높게 나온 것은 열처리 시 박막과 기판 간의 계면 반응이 일어나 계면이 치밀해짐에 따라 전자 이동이 원활해졌기 때문이라 생각된다.



**Fig. 9.** Charge-discharge curves of the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode thin films with the LiPON solid electrolyte thin films deposited in  $\text{N}_2$  gas at 1 mTorr, 3 mTorr, or 10 mTorr.

LiPON 고체전해질을 이용한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 충방전 시험을 위한 코인셀 조립 시 액체전해질을 투입하여 액체전해질과 고체전해질을 함께 적용한 코인셀을 제작하였으며 충방전 곡선을 그림 9에 나타내었다. LiPON 고체전해질 박막 증착 시 질소 가스 압력을 1, 3, 10 mTorr로 증가시켰는데 리튬 이온전도도가 가장 높게 나타난 10 mTorr에서 초기 방전 용량도  $36 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 가장 높게 나타났다. 따라서 LiPON 고체전해질 박막의 리튬 이온전도도를 더 높일 수 있다면 LiPON 고체전해질 박막을 적용한  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. 비록 액체전해질만 사용한 경우보다 초기 방전 용량이 감소하였으나  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막은 박막전지에서 충분히 활용 가능성이 있다고 판단된다.

#### 4. 결론

플래네터리 볼밀과 고상반응법으로 합성된  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  분말 타겟을 사용하여 스퍼터법으로  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막을 증착하였다. SUS 기판에 증착 후 RTP 처리하여 결정화시켰을 때  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  단일상 박막을 성공적으로 제조할 수 있었다. 또한 질소 가스를 이용한 반응성 스퍼터법으로 LiPON 고체전해질 박막을 제조하였다.

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 액체전해질만을 사용한 코인셀을 제조하여 충방전 시험을 진행한 결과 600°C에서 RTP 처리한 비정질 상태

의 박막이 약  $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 가장 높은 초기 방전 용량을 나타내었으며 오히려  $900^\circ\text{C}$ 에서 결정화시킨  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 초기 방전 용량이 적게 나타났다. 이는 결정화된  $\beta\text{-Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막의 배향성에 기인한 것으로 리튬 이온의 확산이 용이한 a 축 방향이 기판과 수직으로 형성되지 않았기 때문이다.

SUS 기판에  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막 증착 후 그 위에 LiPON 고체전해질 박막을 증착하여 액체/고체 이중 전해질을 사용한 코인셀을 제작해 충방전 시험을 진행한 결과 LiPON 고체전해질 박막을 적용하지 않았을 때 보다 약간의 용량 감소가 있었으나 충방전이 원활히 일어나 LiPON 고체전해질 박막 및  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  양극 박막이 박막 전지를 위한 구성요소로서 활용 가능성을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다. 또한 본 연구는 군산대학교 2015년 선발 연구교수 지원 프로그램에 의해 수행되었습니다.

### REFERENCES

- [1] Y. N. Zhou, M. Z. Xue, and Z. W. Fu, *J. Power Sources*, **234**, 310 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>]
- [2] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, and P.H.L. Notten, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 10 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>]
- [3] W. Lai, C. K. Erdonmez, T. F. Marinis, C. K. Bjune, N. J. Dudney, F. Xu, R. Wartena, and Y. M. Chiang, *Adv. Mater.*, **22**, E139 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200903650>]
- [4] A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J. W. Choi, D. S. Paik, and S. J. Yoon, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 1913 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>]
- [5] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, *Mater. Sci. Eng., R*, **73**, 51 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>]
- [6] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, and D. Aurbach, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9938 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c0jm04225k>]
- [7] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104**, 4271 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>]
- [8] R. J. Gummow and Y. He, *J. Power Sources*, **253**, 315 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.082>]
- [9] M. S. Islam, R. Dominko, C. Masquelier, C. Sirisopanaporn, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9811 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm10312a>]
- [10] R. Dominko, M. Bele, A. Kokalj, M. Gaberscek, and J. Jamnik, *J. Power Sources*, **174**, 457 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.188>]
- [11] V. V. Politaev, A. A. Petrenko, V. B. Nalbandyan, B. S. Medvedev, and E. S. Shvetsova, *J. Solid State Chem.*, **180**, 1045 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.001>]
- [12] H. J. Sun, S. Chae, and J. Shim, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **18**, 143 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2015.18.4.143>]
- [13] J. Kim, J. Shim, G. Park, and H. J. Sun, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 398 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.5.398>]
- [14] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, and B. K. Meyer, *Solid State Ionics*, **282**, 63 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.022>]
- [15] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, and T. Shiga, *Solid State Ionics*, **191**, 49 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.04.001>]
- [16] S. Won, K. K. Lee, G. Park, H. J. Sun, J. C. An, and J. Shim, *J. Appl. Electrochem.*, **45**, 169 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0778-8>]
- [17] I. Quinzeni, S. Ferrari, E. Quartarone, D. Capsoni, M. Caputo, A. Goldoni, P. Mustarelli, and M. Bini, *J. Power Sources*, **266**, 179 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.012>]
- [18] C. S. Nimisha, K. Y. Rao, G. Venkatesh, G. M. Rao, and N. Munichandraiah, *Thin Solid Films*, **519**, 3401 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.087>]