

Li₃PO₄/SiC의 후열처리에 의한 영향 및 전기적 특성 분석

Analysis of post-annealing effect and electrical properties of Li₃PO₄/SiC

이 형 진*, 김 민 경*, 오 중 민*, 신 원 호*, 박 철 환*, 구 상 모**

Hyung-Jin Lee*, Minkyung Kim*, Jong-Min Oh*, Weon-Ho Shin*,
Chulhwan Park*, and Sang-Mo Koo**

Abstract

We analyzed the effect of post-annealing on lithium phosphate (Li₃PO₄) solid-state thin-film. Li₃PO₄ thin films were deposited by radio frequency (RF) sputtering, with subsequent annealing of the films at 200-400 °C. SEM imaging of the sample surfaces showed no significant difference in morphology between the annealed and non-annealed samples. XRD analysis indicated that the samples consist of an amorphous-like structure. Post-annealing changes in binding energy were confirmed by XPS analysis, while the leakage current density at -6 V was measured to be about 7.15 times lower in a device that had been annealed at 400 °C vs a non-annealed device. It was confirmed that the leakage current decreased with increasing post-annealing temperature.

요 약

우리는 인산리튬(Li₃PO₄) 고체 상태 박막에 대한 후열처리의 영향을 분석했다. Li₃PO₄ 박막은 무선 주파수(RF) 스퍼터링에 의해 증착되었으며, 이후 200-400 °C에서 박막을 열처리 했다. 샘플 표면의 SEM 이미지는 열처리된 샘플과 열처리되지 않은 샘플 사이의 형태에 유의미한 차이를 나타내지 않았다. XRD 분석은 샘플이 비정질과 유사한 구조로 구성되어 있음을 나타낸다. 열처리 후 결합 에너지의 변화는 XPS 분석에 의해 확인하였으며, -6 V에서의 누설 전류 밀도는 400 °C에서 열처리된 소자가 열처리되지 않은 소자에 비해 약 7.15배 더 낮은 것으로 측정되었다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 누설전류가 감소함을 확인하였다.

Key words : Li₃PO₄, thin film, RF sputter, annealing, solid target, electrical properties

1. 서론

실리콘(Si)은 실온에서 1.1 eV 정도의 밴드갭을 가지고 있으며, 주로 전력장치에 사용되지만 고온에서 실리

콘 장치의 전기적 불안정성은 응용 분야를 제한한다. 따라서 고전력, 에너지 효율적인 응용 프로그램 및 고온 환경에서 우수한 전기적 특성을 가진 Wide Band Gap (WBG) 반도체가 실리콘을 대체하기 시작했다. 탄화규소

* Kwangwoon University (Researcher, Professor, Professor, Professor, Professor, Professor)

★ Corresponding author

E-mail : smkoo@kw.ac.kr, Tel : +82-2-940-5763

※ Acknowledgment

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning(KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy(MOTIE) of the Republic of Korea(2021400000700) and Korea Institute for Advancement of Technology(KIAT) grant funded by the Korea Government(MOTIE) (P0012451), and the excellent researcher support project of Kwangwoon University in 2022.

Manuscript received Jun. 7, 2022; revised Jun. 16, 2022; accepted Jun. 20, 2022.

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.

(SiC)는 고온 및 혹독한 환경에서 작동해야 하는 고주파 장치 및 애플리케이션을 위한 매력적인 WBG 반도체다. SiC는 넓은 밴드갭, 높은 전자 포화 드리프트 속도, 고전력, 높은 항복 전계 및 높은 열전도율의 우수한 전기적 및 물리적 특성을 가지고 있다. 따라서 SiC는 전기자동차 및 항공 우주 응용 분야의 인버터뿐만 아니라 고전력 전자 및 고온에 사용될 수 있다[1-5]. 4H-SiC는 상온에서 3.3 eV를 가지며 수정된 Lely 방법으로 제어 가능하게 성장할 수 있으며 4H-SiC 웨이퍼는 이 방법으로 쉽게 얻을 수 있다[6-7]. 비정질 인산리튬(Li₃PO₄)은 박막 및 배터리 등 기타 많은 기술에서 가장 널리 사용되는 고체 전해질 중 하나에 속한다[8]. Li₃PO₄에는 세 가지상이 존재하는데, 안정 온도 영역에 따라 α -, β -, γ -phase로 나누어 볼 수 있다. β -Li₃PO₄은 400 °C 이하에서 안정하고, 450 °C 이상에서는 비가역적으로 γ -Li₃PO₄로 상전이가 일어난다. γ -Li₃PO₄는 1167 °C 이상에서 α -Li₃PO₄로 가역적 상전이를 겪는다 [9-10]. Li₃PO₄ 박막의 가장 일반적인 증착 방법은 Radio Frequency(RF) sputtering이다. 공정 결과는 가스 압력, RF 전력, 온도 등의 변화에 의해 변화할 수 있고 [11-12], 변수 중 온도의 영향은 sputtering 과정에서 기판에 가해지는 온도와 후열처리에 의해 가해지는 온도로 구분된다[13-14]. 리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도로 인해 디지털 장치의 전원으로 일반적으로 사용되고 있다. 최근에는 고출력이 요구되는 전기차에도 리튬 이온 배터리가 사용되고 있다. 하지만 리튬 이온 기술은 안정성 문제가 주목받고 있다[15-16]. 이는 기존의 액체 리튬 이온 전지가 열안정성이 낮고 인화점이 낮아 고인화성 액체나 고분자 전해질을 잘못 사용하면 화재나 폭발의 위험이 있기 때문이다[17-18]. 이러한 안전 문제를 해결하려면 인화성이 높은 액체 전해질의 사용을 피해야 한다. 이와 같이 전고체 배터리는 액체 전해질이 열 안정성이 높은 무기 고체 전해질로 대체하는 것이 더 나은 선택이다. 전고체 배터리는 다른 많은 장점도 가지고 있다[19]. 최근 리튬 이온 전지 기술의 화재 위험을 줄이기 위해 연구자들은 불연성 고체 전해질을 사용하여 전고체 리튬 전지를 제작하는 작업을 진행하고 있다[20-21]. 고체 전해질의 사용은 물리적으로 리튬의 이방성 성장을 방해하여 lithium dendrite의 형성을 방지한다[22-23]. 액체 전해질에 비해 무기 고체 전해질은 이온 수송과 분리의 이중 역할로 인해 다양한 유형의 배터리에 사용할 수 있는 잠재력이 크다. 또한 증가된 에너지 밀도 및 향상된 안정성이라는 이점이 있다[24-25]. 하지만 아직까

지 고체 박막으로 증착한 Li₃PO₄ 대한 많은 연구가 진행되지 않아 더욱 활발한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 후열처리 온도와 관련하여 Li₃PO₄ 박막의 전기화학적 및 구조적 특성을 연구하고 분석했다. 후열처리를 하지 않은 박막 200 °C, 300 °C, 400 °C에서 후열처리된 박막을 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM), X-ray Diffraction(XRD)과 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 사용해 분석했다. 또한 연구한 샘플의 Current-Voltage(I-V) 관계도 측정했다. 분석결과, 후열처리 온도에 따른 박막의 상 변화와 Li₃PO₄ 누설전류의 증감을 확인했다.

II. 실험 방법

소자는 N-type 4H-SiC(0001) ($N_D = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 기판을 사용하여 제작했다. Radio Corporation of America(RCA) 및 SPM(H₂O₂:H₂SO₄ = 1:4)으로 cleaning 절차를 기판에 수행했다. 이후 native Silica(SiO₂)층은 산화물 에칭 용액(BOE)을 이용했다. 후면 금속은 니켈(Ni)을 사용했고 E-beam evaporation에 의해 150 nm 두께로 증착했으며, 샘플과의 오믹 접촉(ohmic contact)을 형성하기 위해 90초 동안 N₂ 분위기로 1050 °C에서 Rapid Thermal Annealing (RTA)를 수행했다. 그 후 RF sputtering을 사용하여 Li₃PO₄ 박막을 증착했다. Sputtering의 조건은 질량 흐름 제어를 사용해 고순도 아르곤(Ar) 가스를 4 sccm의 유량으로 챔버에 주입했고, 증착 시간동안 13 mTorr의 압력, RF의 전력은 120 W으로 진행되었으며, 99.9% 순수 Li₃PO₄ 고체 타겟을 사용하여 120 nm 두께로 증착했고, 박막의 두께는 Alpha-Step stylus profilometer를 사용해 측정했다. 샘플은 네 가지로 후열처리를 하지 않은 박막, 200 °C, 300 °C, 400 °C에서 180분 동안 N₂ 분위기로 열처리된 샘플을 제작했다. 상부 금속은 금(Au)을 사용해 E-beam evaporation에 의해 120 nm 두께로 증착했다. 샘플은 상부 전극을 증착하기 전에 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM), X-ray Diffraction (XRD)과 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)가 측정되었다. 후열처리의 온도에 따른 입자 크기 및 표면 형태의 변화를 FE-SEM으로 분석했고, XRD를 측정하여 박막의 결정화도를 분석했으며, XPS를 통해 결합에너지의 변화를 분석했다. 마지막으로 완성된 소자에 대해 상온에서 I-V 측정을 수행했다.

III. 결과 및 고찰

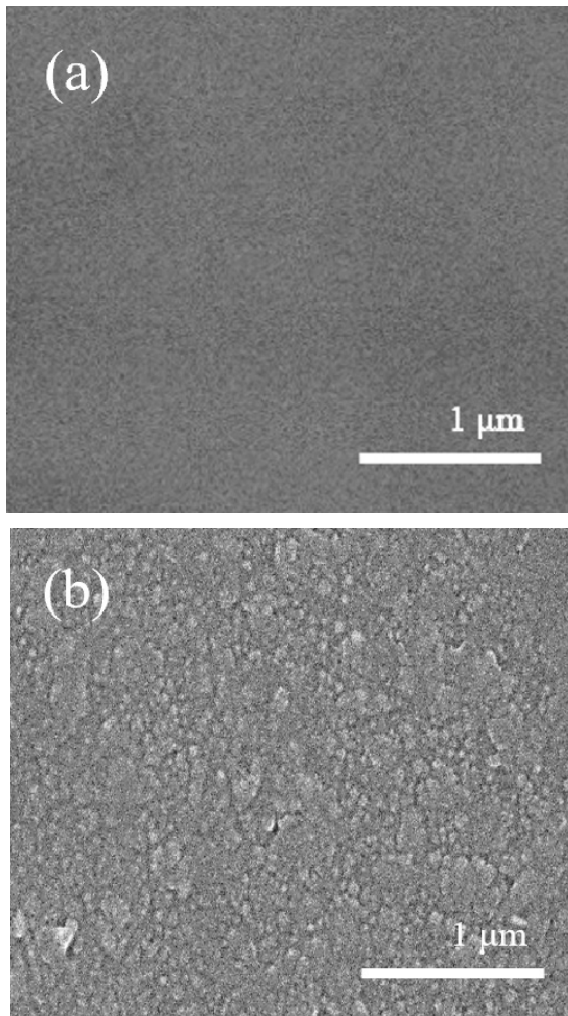


Fig. 1. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images for 100 k magnification. Li_3PO_4 thin film annealed under different conditions. (a) As-deposited, (b) annealed at 400 °C.

그림 1. 100 k 배율의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지. 다른 조건에서 열처리된 Li_3PO_4 박막. (a) 열처리를 하지 않은 박막, (b) 400 °C에서 열처리된 박막

그림 1은 후열처리 온도에 영향을 미치는 박막의 SEM 이미지를 보여준다. SEM 이미지는 100 k 배율로 측정되었으며, 그림 1(a)은 열처리를 하지 않은 Li_3PO_4 박막이며, 그림 1(b)는 400 °C에서 후열처리를 진행한 Li_3PO_4 박막이다. 그림 1(a)인 Li_3PO_4 박막은 균열을 나타내지 않고 균질한 표면을 보여준다. 400 °C에서 후열처리를 진행한 그림 1(b)는 후열처리 영향으로 인해 표면이 거칠어지는 것을 확인했다. 화합물인 Li_3PO_4 는 미세구조 형태를 가지고 있으며[26-27], 열처리 온도가 증가할수

록 박막 표면에 증착된 작은 입자들이 뭉치게 되어 표면이 거칠어지는 것으로 예상된다. 450 °C 이상에서 열처리를 하게 되면 비정질인 $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 에서 다결정 구조인 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 로 비가역적 상 변환이 일어난다[9, 27, 28]. 하지만 그림 1에서 다결정 구조의 형태를 띄고 있지 않은 것을 보아 결정화가 이루어지지 않았고, $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 로의 상 변환이 일어나지 않았음을 확인할 수 있으며, 비정질과 같은 구조로 형태적으로는 큰 차이가 보이지 않았다.

그림 2는 400 °C 이하 조건에서 열처리된 Li_3PO_4 박막의 Grazing Incidence X-ray Diffraction(GIXRD) 이미지를 보여준다. 그림 2는 GIXRD로 측정해 박막의 피크만을 확인한다. 측정된 XRD는 일반적으로 비정질과 비슷한 피크를 표시하고 있으며, $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 의 피크인 (101), (011), (111), (210), (002)를 갖는 것을 확인했다. 이는 $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 박막이 부분적으로 결정화 되지만 결정구조가 잘 발달하지 않음을 나타낸다. 피크가 약한 이유는 결정도가 더 좋은 가루 타겟 대신 고체 타겟을 사용했기 때문으로 예상된다. 또 다른 이유는 Li_3PO_4 입자가 작아서 광범위한 반사를 일으키기 때문일 수 있다[27].

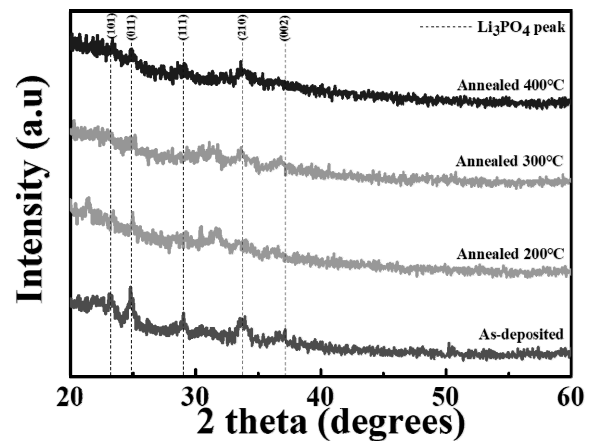


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) peak of Li_3PO_4 thin film annealed under different conditions.

그림 2. 다른 조건에서 열처리된 Li_3PO_4 박막의 X선 회절(XRD) 피크

화합물인 Li_3PO_4 는 미세구조 형태를 가지고 있는데, 고체상 반응에 의해 얻어진 분말의 미세구조는 혼합물, 화합물 및 상으로 인해 불균일한 경향이 있다[27]. 또한 β -phase에서 γ -phase로 상 변화가 일어나지 않은 것을 확인했다. 더 높은 온도에서 열처리를 하게 되면 γ -phase로 상이 변화하며 더 강한 피크가 생길 수 있다. 열처리 온도가 450 °C 이상에서 수행되면 γ -phase 피

크가 나타나기 시작한다[27,29]. γ -phase 피크는 19.9° , 28.7° , 29.2° , 34.5° 에서 나타나는데[27], 그림 2에서는 γ -phase에 해당하는 피크가 나타나지 않았다. 결과적으로 XRD 분석을 통해 400°C 이하에서 비정질과 비슷한 특성을 나타내고, 부분적으로 결정성을 갖는 것을 확인했으며, γ -phase로의 상 변화가 일어나지 않는 것을 그림 1과 그림 2를 통해 확인했다.

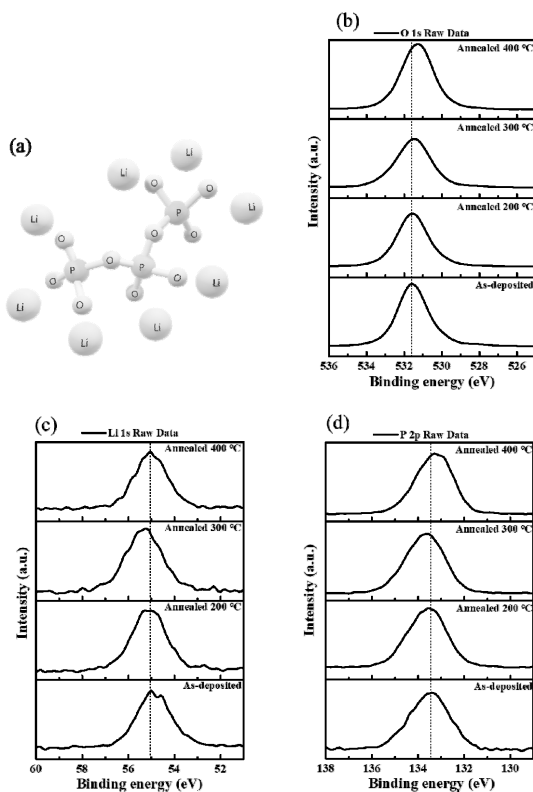


Fig. 3. Chemical structural analysis of as fabricated Li_3PO_4 using XPS (a) Model chemical structure of Li_3PO_4 (b) O 1s (c) Li 1s and (d) P 2p.

그림 3. XPS를 사용하여 제작된 Li_3PO_4 화학 구조 분석
(a) Li_3PO_4 의 화학적 모델 구조 (b) O 1s
(c) Li 1s (d) P 2p

Li_3PO_4 는 PO_4^{3-} 사면체 단위로 구성되며, 각 단위는 가교산소(bridging oxygen, P-O-P)를 통해 다른 사면체에 결합된다. PO_4^{3-} 단위의 두 개의 외부 산소 원자는 비가교산소(non-bridging oxygen, $\text{Li}+\cdots\text{O}-\text{P}$)로 표시된 두 개의 Li 원자와 이온 결합을 가지고 있다. PO_4^{3-} 단위의 나머지 하나의 산소 원자는 비가교산소(P=O)로 표시된 중심 인(P) 원자와 결합을 형성한다 [30-31]. 그림 3은 XPS를 사용하여 Li_3PO_4 박막의 화학 구조 분석 및 Li_3PO_4 의 구조를 나타낸다. 그림 3(a)는 Li_3PO_4 의 화학 구조 모형을 나타내며, 그림 3 (b)~(d)는 각각 O 1s, Li

1s, P 2p의 핵심 스펙트럼을 나타낸다. 그림 3(a)는 Li_3PO_4 의 화학 구조 모형으로 사방정계 결정 구조를 갖고 있다. Li와 P는 사면체 위치에 있고, 모든 사면체 공유 꼭짓점은 같은 방향을 가리킨다. 산소는 3개의 LiO_4 사면체에 의해 공유되고, LiO_4 사면체는 PO_4 사면체와 꼭짓점을 공유한다[27, 32]. 그림 3(b)는 다른 후열처리 온도에서 526~535 eV의 결합 에너지 피크를 갖는 Li_3PO_4 박막의 O 1s 스펙트럼을 보여준다. 열처리 온도가 증가할수록 O 1s의 binding energy가 음의 방향으로 이동한다. 이것은 O 1s의 결합력이 더 약해진 것을 나타낸다. 이는 불활성 기체로 후열처리 공정을 할 때, 온도를 높이면 주위 산소 분압이 낮아지면서 물질에서 산소를 가져가게 된다. 따라서 oxygen을 잃게 되고, O 1s의 bonding energy가 약해져 eV가 음의 방향으로 이동하는 것으로 보인다. 그림 3(c)는 다른 후열처리 온도에서 51~60 eV 결합 에너지 피크를 갖는 Li_3PO_4 박막의 Li 1s 스펙트럼을 보여준다. 이 피크의 위치는 후열처리 온도에 따라 변하지만 피크 위치 변화에 대한 경향은 후열처리 온도 증가에 의존하지 않는다[34]. 그림 3(d)는 다른 후열처리 온도에서 130~138 eV 결합 에너지 피크를 갖는 Li_3PO_4 박막의 P 2p 스펙트럼을 보여준다. 이 피크의 위치는 참고논문의 경향과 일치하며[33], 후열처리 온도가 높아짐에 따라 결합 에너지의 피크 위치가 음의 방향으로 이동하는 것을 확인했다[33-34]. 이는 인(P) P 2p 결합의 결합 에너지 감소에 의한 것으로, 불활성 기체 분위기의 후열처리 공정에서 온도를 높이면 주위 산소 분압이 낮아지면서 물질에서 산소를 가져가게 된다. Oxygen을 잃게 되면서 Li_3PO_4 박막에서 PO_4^{3-} 사면체 환경과 관련된 P의 bonding energy가 약해져 eV가 음의 방향으로 이동하는 것으로 보인다.

그림 4는 다양한 온도에서 후열처리된 Li_3PO_4 의 I-V 특성을 분석했다. 그림 4(a)는 선형적인 I-V 곡선을 나타내고, 그림 4(b)는 로그 I-V 곡선을 나타낸다. 후열처리의 영향은 전기적 특성에 영향을 미치는 것을 확인했다. Li_3PO_4 는 유전 및 분극 특성을 가지고 있어 최저 전류값이 0 V에 고정되어 있지 않은 것을 볼 수 있다[35]. 열처리를 하지 않은 소자의 누설전류 밀도는 -6 V에서 3.25×10^{-7} A/cm²로 측정되었고, 400°C 로 열처리된 소자의 누설전류 밀도는 4.54×10^{-8} A/cm²로 측정되었다.

열처리 온도가 높아질수록 누설전류 밀도가 낮아지는 경향을 보였고[36], 또한 열처리의 영향으로 Li_3PO_4 와 SiC 기판 사이 계면 특성이 개선되면 누설 전류가 감소할 수 있다[37]. 열처리 온도가 높아질수록 누설전류가

점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었고, 결과적으로 400 °C 열처리 한 소자의 누설전류 밀도가 약 7.15배 낮은 것을 확인할 수 있었다.

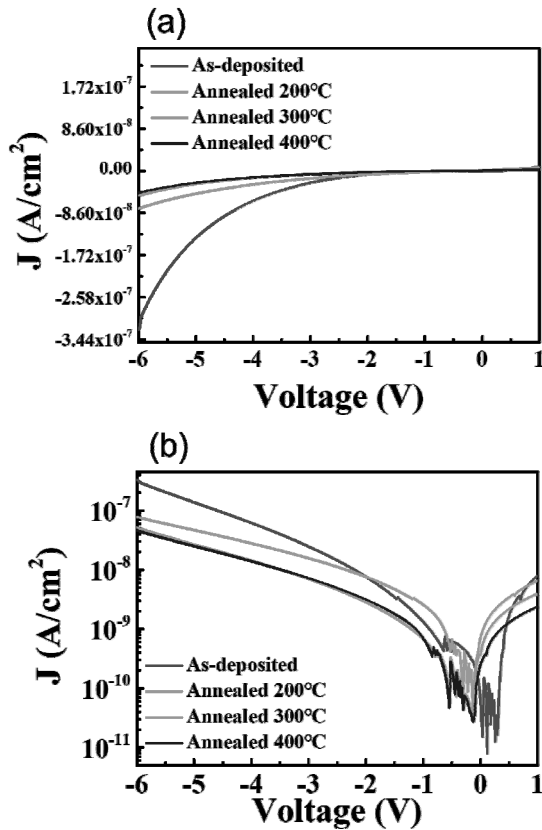


Fig. 4. Current-Voltage (I-V) characteristics of the manufactured $\text{Li}_3\text{PO}_4/4\text{H-SiC}$ films annealed at different temperatures at (a) linear plot (b) log scale plot.

그림 4. 다양한 온도에서 열처리된 $\text{Li}_3\text{PO}_4/4\text{H-SiC}$ 박막의 전류-전압(I-V) 특성 (a) 선형 플롯 (b) 로그 범위 플롯

IV. 결론

본 연구에서는 Li_3PO_4 고체상태 박막의 후열처리가 미치는 영향에 대해 분석했다. SEM을 통해 열처리 온도가 증가할수록 박막 표면이 거칠어지는 것을 확인했다. XRD를 통해 $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 의 피크를 갖는 것을 확인했으며 γ -phase 피크가 발견되지 않아 상 변환이 일어나지 않고, 400 °C 이하에서 비정질과 유사한 특성이 나타나는 것을 확인했다. XRD와 SEM을 통해 400 °C 이하에서 결정화가 이루어지지 않았고, 상 변환이 시작되지 않은 것을 확인했으며, 비정질과 유사한 구조로 형태적으로 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인했다. XPS를 통해 열처리 온도

가 증가할수록 O 1s 피크가 감소했는데, 후열처리 공정을 할 때 산소 분압이 낮아지며 물질에서 산소를 가져가게 되어 oxygen을 잃게 되고 O 1s의 bonding energy가 약해져 음의 방향으로 이동하는 것을 확인했다. Li_3PO_4 는 유전 특성을 가지고 있어 최저 전류값이 0 V에 고정되지 않은 것을 확인할 수 있으며 후열처리는 전기적 특성에도 영향을 미치고, 온도를 증가할수록 누설전류 밀도가 낮아지는 경향을 보인다. 후열처리를 하지 않은 소자에 비해 400 °C로 후열처리 된 소자의 누설전류가 약 7.15배 낮아지는 것을 확인했으며, 이러한 결과는 RF sputtering 된 Li_3PO_4 가 리튬 이온 배터리의 안정성을 높이고 누설전류를 줄여 효율을 높일 수 있는 유망한 재료임을 보여 준다.

References

- [1] Alok, D., Baliga, B. J., & McLarty, P. K. "A simple edge termination for silicon carbide devices with nearly ideal breakdown voltage," *IEEE Electron Device Letters*, Vol.15, No.10, pp.394-395. 1994. DOI: 10.1109/55.320979
- [2] Itoh, A., Kimoto, T., & Matsunami, H. "High performance of high-voltage 4H-SiC Schottky barrier diodes," *IEEE Electron Device Letters*, Vol.16, No.6, pp.280-282. 1995. DOI: 10.1109/55.790735
- [3] Jung, S. W., Shin, M. C., Schweitz, M. A., Oh, J. M., & Koo, S. M. "Influence of Gas Annealing on Sensitivity of AlN/4H-SiC-Based Temperature Sensors," *Materials*, Vol.14, No.3, p.683. 2021. DOI: 10.3390/ma14030683
- [4] Byun, D. W., Lee, Y. J., Oh, J. M., Schweitz, M. A., & Koo, S. M. "Morphological and Electrical Properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/4\text{H-SiC}$ Heterojunction Diodes," *Electronic Materials Letters*, Vol.17, No.6, pp.479-484. 2021. DOI: 10.1007/s13391-021-00297-6
- [5] Hiyoshi, T., & Kimoto, T. "Reduction of deep levels and improvement of carrier lifetime in n-type 4H-SiC by thermal oxidation," *Applied Physics Express*, Vol.2, No.4, pp.041101. 2009. DOI: 10.1143/APEX.2.041101
- [6] Matsunami, H., & Kimoto, T. "Step-controlled

- epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol.20, No.3, pp.125-166. 1997.
DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00005-3
- [7] Kanaya, M., Takahashi, J., Fujiwara, Y., & Moritani, A. “Controlled sublimation growth of single crystalline 4HSiC and 6HSiC and identification of polytypes by x-ray diffraction,” *Applied physics letters*, Vol.58, No.1, pp.56-58. 1991.
DOI: 10.1063/1.104443
- [8] Suzuki, N., Inaba, T., & Shiga, T. “Electrochemical properties of LiPON films made from a mixed powder target of Li₃PO₄ and Li₂O,” *Thin Solid Films*, Vol.520, No.6, pp.1821-1825. 2012.
DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.107
- [9] Ishigaki, N., & Akimoto, J. “Room temperature synthesis and phase transformation of lithium phosphate Li₃PO₄ as solid electrolyte,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol.9, No.2, pp.52-458. 2021. DOI: 10.1080/21870764.2021.1891662
- [10] Torres-Trevino, G., & West, A. R. “Compound formation, crystal chemistry, and phase equilibria in the system Li₃PO₄-Zn₃(PO₄)₂,” *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.61, No.1, pp.56-66. 1986. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90006-X
- [11] Lacivita, V., Westover, A. S., Kercher, A., Phillip, N. D., Yang, G., Veith, G., ... & Dudney, N. J. “Resolving the amorphous structure of lithium phosphorus oxynitride (Lipon),” *Journal of the American Chemical Society*, Vol.140, No.35, pp. 1029-11038. 2018. DOI: 10.1021/jacs.8b05192
- [12] Su, Y., Falgenhauer, J., Polity, A., Leichtweiß, T., Kronenberger, A., Obel, J., ... & Meyer, B. K. “LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering,” *Solid State Ionics*, 282, pp.63-69. 2015.
DOI: 10.1016/j.ssi.2015.09.022
- [13] Jacke, S., Song, J., Dimesso, L., Brötz, J., Becker, D., & Jaegermann, W. “Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol.196, No.16, pp.6911-6914. 2011.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.022
- [14] Fleutot, B., Pecquenard, B., Martinez, H., & Levasseur, A. “Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances,” *Solid State Ionics*, Vol.206, pp.72-77. 2012. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.11.009
- [15] Fergus, J. W. “Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol.195, No.15, pp.4554-4569, 2010. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2010.01.076
- [16] Goodenough, J. B., & Kim, Y. “Challenges for rechargeable Li batteries,” *Chemistry of materials*, Vol.22, No.3, pp.587-603. 2010.
DOI: 10.1021/cm901452z
- [17] Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., & Lu, L. “Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, Vol.389, pp.198-213. 2018.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.022
- [18] Armand, M., & Tarascon, J. M. “Building better batteries,” *nature*, Vol.451, No.7179, pp.652-657. 2008.
- [19] Owens, B. B., & Skarstad, P. M. “Ambient temperature solid state batteries,” *Solid state ionics*, Vol.53, pp.665-672. 1992.
DOI: 10.1016/0167-2738(92)90444-T
- [20] Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Kouguchi, M., Kondo, S., & Watanabe, M. “Research on highly reliable solid-state lithium batteries in NIRIM,” *Journal of power sources*, Vol.97, pp.762-764. 2001. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00651-6
- [21] Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K., Minami, T., & Tatsumisago, M. “All-solid-state lithium secondary batteries using Li₂S-Si₂-Li₄SiO₄ glasses and Li₂S-P₂S₅ glass ceramics as solid electrolytes,” *Solid state ionics*, Vol.175, No.1-4, pp.699-702. 2004. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.08.027
- [22] Li, W., Ando, Y., Minamitani, E., & Watanabe, S. “Study of Li atom diffusion in amorphous Li₃PO₄ with neural network potential,” *The Journal of chemical physics*, Vol.147, No.21, pp.214106. 2017. DOI: 10.1063/1.4997242

- [23] Westover, A. S., Dudney, N. J., Sacci, R. L., & Kalnaus, S. "Deposition and confinement of Li metal along an artificial Lipon-Lipon interface," *ACS Energy Letters*, Vol.4, No.3, pp.651-655. 2019. DOI: 10.1021/acsenerylett.8b02542
- [24] Goodenough, J. B., & Singh, P. "Solid electrolytes in rechargeable electrochemical cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.162, No.14, pp.A2387. 2015. DOI : 10.1002/CHIN.201605212
- [25] Bachman, J. C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H. H., Pour, N., Lux, S. F., ... & Shao-Horn, Y. "Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction," *Chemical reviews*, Vol.116, No.1, pp.140-162, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00563
- [26] Xie, J., Oudenhoven, J. F., Harks, P. P. R., Li, D., & Notten, P. H. "Chemical vapor deposition of lithium phosphate thin-films for 3D all-solid-state Li-ion batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.162, No.3, pp.A249. 2014. DOI: 10.1149/2.0091503jes
- [27] Ayu, N. I., Kartini, E., Prayogi, L. D., & Faisal, M. "Crystal structure analysis of Li₃PO₄ powder prepared by wet chemical reaction and solid-state reaction by using X-ray diffraction (XRD)," *Ionics*, Vol.22, No.7, pp.1051-1057, 2016. DOI: 10_1007-s11581-016-1643-Z
- [28] Keffer, C., Mighell, A. D., Mauer, F., Swanson, H. E., & Block, S. "Crystal structure of twinned low-temperature lithium phosphate," *Inorganic Chemistry*, Vol.6, No.1, pp.119-125, 1967. DOI: 10.1021/ic50047a027
- [29] Park, H. Y., Nam, S. C., Lim, Y. C., Choi, K. G., Lee, K. C., Park, G. B., ... & Cho, S. B. "Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film," *Journal of electroceramics*, Vol.17, No.2, pp.1023-1030, 2006. DOI: 10.1007/s10832-006-8976-3
- [30] Nikam, R. D., Kwak, M., Lee, J., Rajput, K. G., Banerjee, W., & Hwang, H. "Near ideal synaptic functionalities in Li ion synaptic transistor using Li₃PO_xSex electrolyte with high ionic conductivity," *Scientific reports*, Vol.9, No.1, pp.1-11. 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-55310-8
- [31] Xu, Y. N., Ching, W. Y., & Chiang, Y. M. "Comparative studies of the electronic structure of LiFePO₄, FePO₄, Li₃PO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, and LiNiPO₄," *Journal of applied physics*, Vol.95, No.11, pp.6583-6585. 2004. DOI: 10.1063/1.1667422
- [32] West, A. R., & Glasser, F. P. "Preparation and crystal chemistry of some tetrahedral Li₃PO₄-type compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.4, No.1, pp.20-28. 1972. DOI: 10.1016/0022-4596(72)90127-2
- [33] Ko, J., & Yoon, Y. S. "Effect of post-annealing on structural and electrochemical properties of lithium phosphorus oxynitride thin film," *Ceramics International*, Vol.46, No.9, pp.14071-14077. 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.207
- [34] Mani, P. D., Saraf, S., Singh, V., Real-Robert, M., Vijayakumar, A., Duranceau, S. J., ... & Coffey, K. R. "Ionic conductivity of bias sputtered lithium phosphorus oxy-nitride thin films," *Solid State Ionics*, Vol.287, pp.48-59. 2016. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.046
- [35] Lu, Z. X., Song, X., Zhao, L. N., Li, Z. W., Lin, Y. B., Zeng, M., ... & Liu, J. M. "Temperature dependences of ferroelectricity and resistive switching behavior of epitaxial BiFeO₃ thin films," *Chinese Physics B*, Vol.24, No.10, pp.107705. 2015. DOI: 10.1088/1674-1056/24/10/107705
- [36] Fu, Z. W., Liu, W. Y., Li, C. L., Qin, Q. Z., Yao, Y., & Lu, F. "High-k lithium phosphorous oxynitride thin films," *Applied physics letters*, Vol.83, No.24, pp.5008-5010. 2003. DOI: 10.1063/1.1633011
- [37] Gu, Y. Z., Lu, H. L., Zhang, Y., Wang, P. F., Ding, S. J., & Zhang, D. W. "Effects of ZnO seed layer annealing temperature on the properties of n-ZnO NWs/Al₂O₃/p-Si heterojunction," *Optics Express*, Vol.23, No.19, pp.24456-24463. 2015.

BIOGRAPHY

Hyung-Jin Lee (Member)

2021 : BS degree in Dept. of energy IT Engineering, Far East University.
2021~current : MS course in Dept. of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Minkyung Kim (Member)

2011 : B.E. School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University.
2018 : Ph.D. Material Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)
2018~2019 : Senior Researcher, SAMSUNG SDI

2019 : Postdoc Researcher, Department of Chemistry at Duke University
2019~2021 : Postdoc Researcher, Lawrence Berkeley National Lab.
2021~current : Assistant Professor, Department of Electronic Materials Engineering at Kwangwoon University

Jong-Min Oh (Member)

2008 : BS, Kwangwoon University
2010 : MS, Kwangwoon University
2013 : Ph D, Tokyo Institute of Technology
2013~2016 : [Senior Research Engineer] Samsung Electro-Mechanics, Korea

2016~2019 : [Assistant Professor] Kwangwoon University, Korea
2017~Current : [Committee Member] The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers(KIMMEE)
2020~Current : [Department Head] Kwangwoon University, Electronic Materials Engineering, Korea
2020~Current : [Associate Professor] Kwangwoon University, Korea

Weon-Ho Shin (Member)

2004 : B.S. in Materials Science & Engineering KAIST
2011 : Pd. D. in Materials Science & Engineering KAIST
2012~2016 : Research Staff Member, Samsung Electronics Advanced Institute of Technology

2016~2019 : Senior Researcher, Korea Ceramic Technology Institute

Chulhwan Park (Member)

1997 : BS degree in chemical engineering, Kwangwoon University.
1999 : MS degree in chemical engineering, Kwangwoon University.
2003 : PhD degree in chemical engineering, Korea

2003 : Post-Doc., Korea Institute of Industrial Technology Environment and Energy Headquarters
2003~2004 : Post-Doc., Dept. of Chem. Eng., Univ. of Cambridge (UK)
2005~2007 : Senior Researcher, Korea Institute of Industrial Technology Environment and Energy Headquarters
2007~current : Full Professor, Kwangwoon University

Sang-Mo Koo (Member)

1993 : BS degree in Electrical Engineering, Korea University.
1997 : MS degree in Engineering Material Physics, KTH-The Royal Institute of Technology.
2003 : PhD degree in Electronics, KTH-The Royal Institute of Technology.

1999 : Visiting Researcher, MIT, Cambridge, MA, USA
2003~2006 : Researcher, Semiconductor Electronics Division, National Institute of Standards and Technology (NIST), MD, USA
2006~2011 : Assistant Professor Kwangwoon University
2014~current : Full Professor, Kwangwoon University
2017~current : Director, Wide Bandgap Semiconductor Reserach Center