

Si 첨가에 따른 리튬 이차 박막 전지용 주석 산화물 박막의 음극 특성

박건태[†] · 박철호 · 손영국
부산대학교 무기재료공학과
(2002년 12월 4일 접수; 2003년 1월 13일 승인)

Anode Characteristics of Tin Oxide Thin Films According to Various Si Additions for Lithium Secondary Microbattery

Keun-Tae Park,[†] Chul-Ho Park, and Young-Gook Son

School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received December 4, 2002; Accepted January 13, 2003)

초 록

리튬이차 박막전지로서, 실리콘 첨가(0, 2, 6, 10, 20 mol%)에 따른 주석 산화물 박막을 기판온도 300°C, Ar : O₂=7 : 3으로 R.F. magnetron sputtering법으로 제조하였다. 실리콘의 함량이 증가함에 따라, Si-O 결합량이 증가하고 Sn-O 결합량은 감소하였다. 적정량의 실리콘 첨가는 주석의 산화상태를 감소시켜 비가역성을 줄이고 충방전 동안 주석의 부피변화를 막아 사이클 특성이 향상되는 결과를 보여주었다. 6 mol% Si를 첨가한 주석 산화물 박막은 100 사이클동안 700 mAh/g의 용량을 가지는 가장 좋은 사이클 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

For lithium secondary microbattery anode, the tin oxide thin films with Si addition (0, 2, 6, 10, 20 mol%) were prepared with R.F. magnetron sputtering at substrate temperature of 300°C and Ar : O₂=7 : 3 atmosphere. As Si addition amount increased, Si-O bonding density increased and Sn-O bonding density decreased. The addition of optimum Si amount led the decrease of Sn oxidation state so that the irreversible capacity reduced and cycle characteristic enhanced during charge-discharge test. SnO₂ films with 6 mol% Si had the highest reversible capacity of 700 mAh/g after 100 cycles.

Key words : SnO₂, R.F. magnetron sputtering, Lithium secondary battery

1. 서 론

최근 전기, 전자 및 정보통신 분야의 급속한 발전으로 인하여 캠코더, 셀룰러폰, 노트북 컴퓨터 등 전자기기와 같이 고성능화, 경량화, 다기능화를 실현한 소형 휴대기기의 수요가 폭발적으로 증가하고 있으나, 아직까지 전자기기의 전력 감소 및 전지의 크기가 줄어들지 않고 있다. 이러한 요구에 의해 리튬 이차 박막전지의 연구 개발이 진행되고 있거나, 아직도 이 분야에 대한 미진한 연구로 인하여 절실한 개발의 중요성이 대두되고 있다.

리튬이차박막전지는 양극, 음극 그리고 고체 전해질을 1~2 μm의 두께로 증착하여 제조하고 있다. 리튬이차박막전지의 양극재료로 현재 LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO₂ 등의 리튬전이금속 산화물을 주로 사용하고 있으며,¹⁾ 음극재료

로는 리튬금속과 카본 계통²⁾의 재료가 주로 사용되고, 산화물 계통과 Li 합금 등도 활발히 개발되고 있다. 또한 고체 전해질로 사용되는 재료로 John Bates에 의해 개발된 LiPON이 주를 이루고 있다.

최근 리튬이차박막전지의 음극재료에 대한 연구로 카본 물질을 대체할 수 있는 새로운 음극재료가 요구되어 왔다. 1996년 일본 후지사에 의해 주석 산화물로 대표되는 산화물계 음극이 처음 발표되었으며, 충방전 용량이 흑연계 물질에 비해 두 배정도 크며 전위 특성 또한 기존의 대체 물질로 연구되던 재료들에 비해 비교적 좋아 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 Li₂Si₂ON₂ 음극³⁾은 사이클 특성은 우수하나 초기 사이클에서 비가역적인 Li₂O 형성으로 초기 비가역 용량이 40~60%나 된다.⁴⁾ 또한 SnO나 SnO₂와 같은 주석 산화물 재료는 초기 비가역 용량이 크고 충방전시 구조적 불안정에 의한 사이클 수명에 문제를 초래한다.⁵⁾ 이런 SnO₂ 단점인 초기 방전시 Li₂O의 형성으로 발생하는 비가역성을 개선하기 위한 방안이 연구되고 있는데, 적정량의 실리콘을 첨가함으로써,

[†] Corresponding author : Keun-Tae Park
E-mail : pkt119@hanmail.net
Tel : +82-51-510-3222 Fax : +82-51-512-0528

주석의 산화상태를 감소시키고, SnO_2 의 용량을 900 mAh/g 이상으로 증가시키며, 그리고 비가역성을 감소시킨다는 Schoonman 등의 보고가 있었다.⁶⁾ 그래서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해, SnO_2 단일 박막을 음극으로 사용했을 때의 첫 사이클에서의 용량감소 문제와 사이클 수명을 향상시키기 위하여 Si를 첨가한 SnO_2 박막을 제조하여 최적의 Si 첨가제의 양을 결정하고, 그 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 일반적인 세라믹 공정을 통하여 타겟을 제작하였다. 먼저 SnO_2 (Cerac, 99.9%)와 Si(Cerac, 99.9%) 분말을 물 퍼센트로 변화시켜 원하는 조성으로 조제한 후 불밀 방법으로 습식 혼합하였다. 혼합된 원료분말을 건조기에서 100°C의 온도로 24시간 동안 건조한 후, 이를 분쇄하여 750°C, 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 결합제로 PVA를 소량 첨가하여 분쇄한 후 200 kgf/cm²로 성형하였다. 성형 후 1000°C, 6시간 동안 소결(승온 및 냉각 : 4°C/min)하여 지름 2 inch, 두께 7 mm의 타겟을 제작하였다.

박막을 증착하는데 사용된 장치로 평판형태의 DC/RF magnetron sputtering system을 사용하였다. 증착시 기판은 SiO_2/Si 를 사용하였고, 시편의 세척은 표면에 존재하는 유기물의 제거를 위하여 반도체 공정의 표준 세척법을 이용하였으며 순차적으로 아세톤, 증류수 및 ethylalcohol 등으로 초음파 세척을 거친 후 99.99%의 질소 가스를 이용하여 송풍 건조하였다.

집전체로서 Pt를 사용하였는데, Pt는 전기적 물성은 우수하나 상온에서 증착 할 경우 타겟속에 비해 부착성이 상대적으로 떨어지기 때문에 부착성 증대시키기 위해 먼저 Ti를 기판층과 Pt층 사이에 증착하였다. 이 Ti층은 Pt 전극층과 기판과의 부착성 증대뿐만 아니라, 상호 확산을 방지하는 buffer 층의 역할을 한다. 이런 Pt/Ti 층은 DC 스퍼터링을 이용하여 증착하였다.

주석복합산화물박막은 이 Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/ SiO_2/Si 구조의 기판 위에 R.F. magnetron sputtering을 이용하여 3000 Å 증착하였다. 기판의 온도는 300°C, 산소와 아르곤의 양은 7:3으로 고정하였으며,⁷⁾ EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, Shimadzu EPMA-1600, Japan), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bruker IFS 66, Germany)용은 10000 Å의 두께로 증착하였다. 박막의 정확한 부피당 용량을 알기 위해 1 cm²의 정사각형으로 된 마스크를 사용하여 증착하였고, 형성된 박막의 두께는 표면탐침법(Tencor, α -step)을 이용하여 측정하였다. 증착된 박막의 결정구조는 X선 회절 분석법(D/MAX형, Rigaku, Japan)을 행하였으며, 박막의 미세 구조 변화를 알기 위해

FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하였다. 그리고 결합구조를 분석하기 위해 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bruker IFS 66, Germany)을 이용하였다.

본 실험에서는 음극 특성만을 평가함을 목적으로 하였으므로, 주석복합산화물 박막의 특성만을 평가하였다. 따라서 전기화학적 특성 및 충방전 특성을 분석하기 위해 반쪽전지 테스트만을 실시하였다. 주석복합산화물 박막의 특성분석을 위해 전해질로는 1 M의 LiClO_4 에 고유전율용매로서 EC(Ethylene Carbonate, Aldrich, 99%)와 저점도 용매로서 DMC(Dimethyl Carbonate, Aldrich, 99%)를 1:1의 부피비로 혼합하여 사용하였다. Li ribbon(Aldrich, 99.98%)을 잘라서 0.1 mm 두께의 Ni(Aldrich, 99.98%) 집전극의 양면에 압착하여 상대전극과 기준전극으로 사용하였으며, 주석복합산화물 박막을 작업전극으로 사용하였다. 박막전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 고순도 아르곤 분위기의 glove box 내에 구성된 Li/1 M LiClO_4 in EC, DMC/ $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ 형태의 전지를 potentiation/galvanostat (EG & G PAR Model 263A, EG&G CO, USA)에 연결하고 주사속도 2 mV/s, 전압구간 0.0 ~ 1.3 V에서 순환전위전류법을 행하였다. 충방전 시험기(WBCS 3000)을 이용하여 정전류 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, cut-off 전압구간 0.1~0.8 V 구간에서 시험하였다. 모든 충방전 실험은 고순도의 아르곤 분위기인 glove box에서 시행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Si 첨가에 따른 SnO_2 박막의 물성 변화

Fig. 1은 Si가 첨가된 SnO_2 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 시편은 기판온도 300°C, Ar:O₂=7:3, rf 전력 120 W로 3000 Å 증착하였다. SnO_2 의 주 피크인 (110),

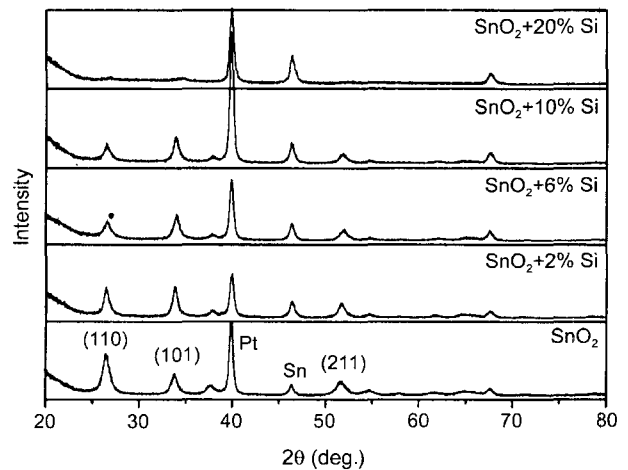


Fig. 1. The XRD pattern of the SnO_2 films with various Si additions.

(01), (211)면이 성장하였고, Si의 첨가량이 증가할수록 (10)면이 점진적으로 줄어들어 가는 것을 볼 수 있다. 특히 20 mol% 이상으로 Si가 첨가된 박막의 경우에는 특정한 결정성이 없는 비정질화가 됨을 보여주고 있다. 또한 Si의 첨가량이 증가할수록 Sn의 피크가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 비정질의 Si-O 결합량은 증가하고 Sn-O의 결합량이 감소하는 것으로 사료된다.

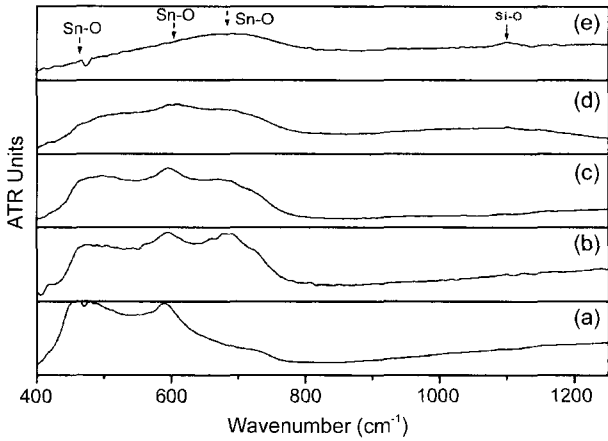


Fig. 2. FT-IR results of the SnO₂ films with various Si additions. (a) SnO₂ (b) SnO₂ + 2 mol% Si (c) SnO₂ + 6 mol% Si (d) SnO₂ + 10 mol% Si (e) SnO₂ + 20 mol% Si.

Fig. 2은 박막 내 원자들의 결합구조 변화 여부를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석을 나타내었다. 파장 520 cm⁻¹, 580 cm⁻¹와 680 cm⁻¹은 Sn-O 결합을 의미하고, 1100 cm⁻¹은 Si-O-Si의 진동을 나타낸다.⁶⁾ 그림에서 보는 것과 같이 Si 첨가제의 양이 증가할수록 Sn-O의 결합의 양은 감소하고, Si-O 결합은 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 SnO₂ 박막내의 Si의 첨가량이 많아짐에 따라 Si-O의 결합의 증가하기 때문이다. 따라서 감소된 Sn-O의 결합의 영향으로 Li 삽입에 따른 첫 사이클의 비가역적 Li₂O 형성량을 줄이고, 생성된 Si-O결합과 여분의 Si 자체는 박막 내에서 리튬의 탈·삽입시의 부피 팽창을 억제하는 제 2상의 역할을 함으로써 가역적 용량과 사이클 특성이 향상될 것이라 사료된다.

Fig. 3은 Si 첨가량에 따른 SnO₂ 박막의 표면 형상을 (a) 0 mol% Si, (b) 2 mol% Si, (c) 6 mol% Si, (d) 10 mol% Si, (e) 20 mol% Si로 변화시키면서 관찰한 FESEM의 표면 사진이다. 그림에서와 같이 Si의 첨가량이 증가할수록, 박막의 표면 형상이 거칠어지고 응집됨을 관찰할 수 있었다. 특히 20 mol%의 Si를 첨가한 SnO₂ 박막의 경우 눈에 띄게 응집됨을 볼 수 있는데, 이것은 박막 형성시 존재하는 Si나 SiO₂의 brittle한 성질에 기인한 것이라 사료된다. 이 결과로부터 상대적으로 거칠고 응집된 박막은 리튬이온의 확산거리를 줄이고, 전지의 반응 속도 저

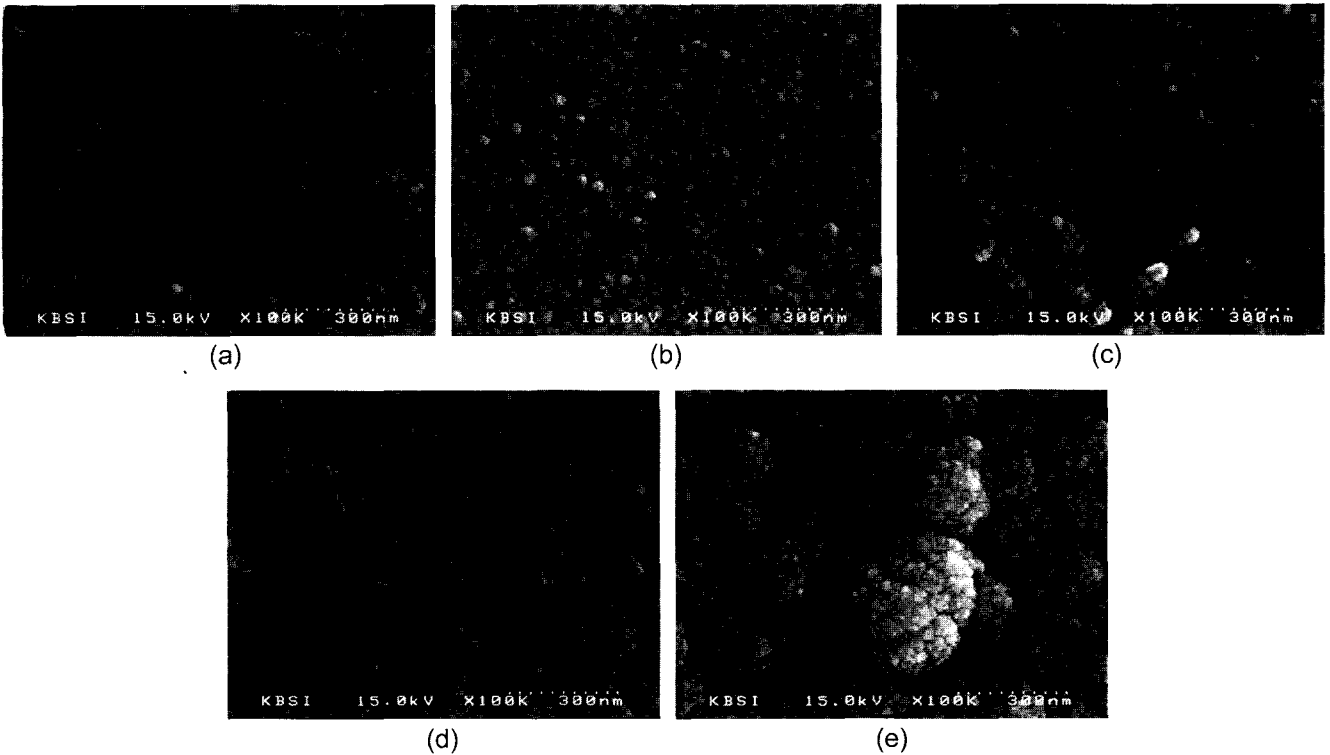


Fig. 3. FESEM micrographs of the SnO₂ films with various Si additions. (a) SnO₂ (b) SnO₂ + 2 mol% Si (c) SnO₂ + 6 mol% Si (d) SnO₂ + 10 mol% Si (e) SnO₂ + 20 mol% Si.

하를 유도하여 충방전 시험시 용량의 감소와 사이클의 단축을 초래할 것으로 사료된다.

3.2. Si 첨가에 따른 SnO₂ 박막의 전기화학적 특성 변화

3.2.1. 순환전위전류법(cyclic voltammetry)

Si 첨가량에 따른 SnO₂ 박막 전극의 기초적인 전기화학적 특성을 조사하기 위해 1 M의 LiClO₄에 EC:DMC를 1:1 부피비로 혼합한 전해액에서 주사속도 2 mV/sec로 순환전위전류법을 행하였다. 이때 충전 전압 상한은 1.3 V, 방전 전압 하한은 0.0 V로 고정하여 3회 동안 사이클링시킨 결과로 주석복합산화물 박막의 대략적인 방전용량 및 충방전 사이클 특성을 예상할 수 있다.

Fig. 4(a)는 SnO₂ 박막의 CV 특성결과로서 첫 번째 사이클 중 0.2 V에서 큰 비가역성을 가지는 최대 환원피크가 보이지만, 두·세번째 사이클에서는 환원피크가 보이지 않음을 알 수 있다. SnO₂ 박막은 첫 사이클에서의 큰 비가역성으로 인해 가역용량이 떨어짐을 예상할 수 있다. 대략적인 용량은 약 118 μAh/mg으로 측정되었다.

Fig. 4(b)은 SnO₂에 2 mol%의 Si를 첨가한 박막의 CV 측정결과로서 첫 번째 사이클에서 약 0.4 V에서 최대 환원피크가 보이지만, SnO₂ 박막의 결과와 같이 두·세번째 사이클에서는 환원피크가 거의 보이지 않음을 알 수 있다. 그러나 SnO₂ 박막보다는 첫 사이클에서의 비가역성이 적음을 알 수 있다. 대략적인 용량은 약 130 μAh/mg으로 측정되었다.

Fig. 4(c)은 SnO₂에 6 mol%의 Si를 첨가한 박막의 CV 측정결과로서 약 0.65 V 최대 환원피크가 보이지만 앞서의 결과들과는 달리 비가역성이 거의 없이 반응하는 것을 볼 수 있다. 이것은 SnO₂에 첨가시킨 Si의 영향에 의해 Sn의 산화상태가 감소됨으로써 Li₂O의 형성이 억제되어 비가역성이 감소되지 않았으나 예상된다. 그리고 앞선 실험들과는 달리 약 285.2 μAh/mg의 용량이 측정되었는데 3회 정도의 사이클 특성을 본 것인 만큼 어떤 경향성을 짚고 넘어가긴 힘들지만 6 mol%의 Si가 첨가됨에 따라 비가역성을 감소시키고 가장 큰 용량을 가질 것으로 예상된다.

Fig. 4(d)은 SnO₂에 10 mol%의 Si를 첨가한 박막의 CV 측정결과로서 약 0.65 V에서 최대 환원피크가 나타나며, 6 mol% Si를 첨가한 박막과 같이 비가역성이 거의 없음을 알 수 있다. 그러나 대략적인 용량은 약 200 μAh/mg으로 SnO₂+6 mol% Si 박막보다 감소하였다.

Fig. 4(e)은 SnO₂에 20 mol%의 Si를 첨가한 박막의 CV 측정결과로서 환원피크가 거의 나타나지 않으며, 비가역성도 거의 나타나지 않는다. 그러나 대략적인 용량은 101.8 μAh/mg으로 가장 낮은 용량이 측정되었다. 이것은 Si가 첨가됨으로써 비가역성은 줄여주지만, brittle한 Si가 막내에 어떤 임계치를 넘으면, Li의 가역적 탈삽입동안 더욱 큰 부피변화를 초래하기 때문으로 사료된다.

이와 같이 순환전위전류법으로 측정된 결과 SnO₂에

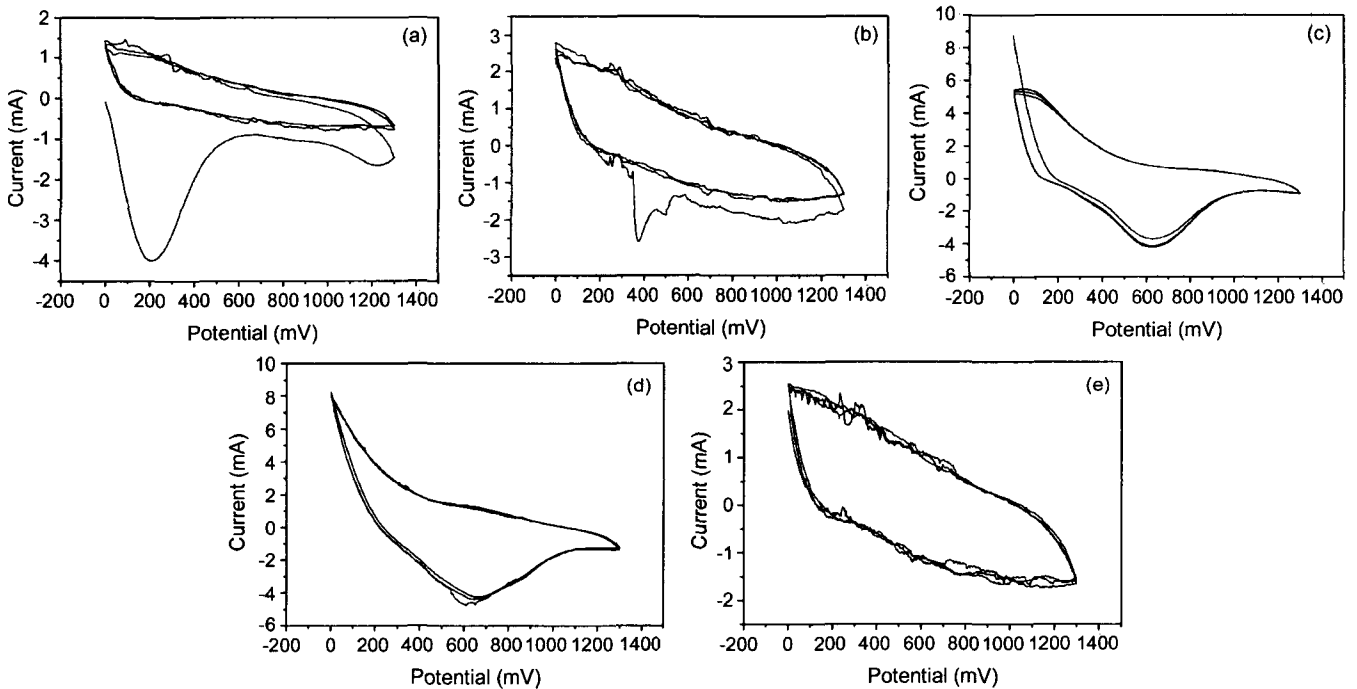


Fig. 4. Cyclic voltammogram of the SnO₂ films with various Si additions (Potential range : 0.0 ~ 1.3 V, Scan rate : 2 mV/sec). (a) SnO₂ (b) SnO₂ + 2 mol% Si (c) SnO₂ + 6 mol% Si (d) SnO₂ + 10 mol% Si (e) SnO₂ + 20 mol% Si.

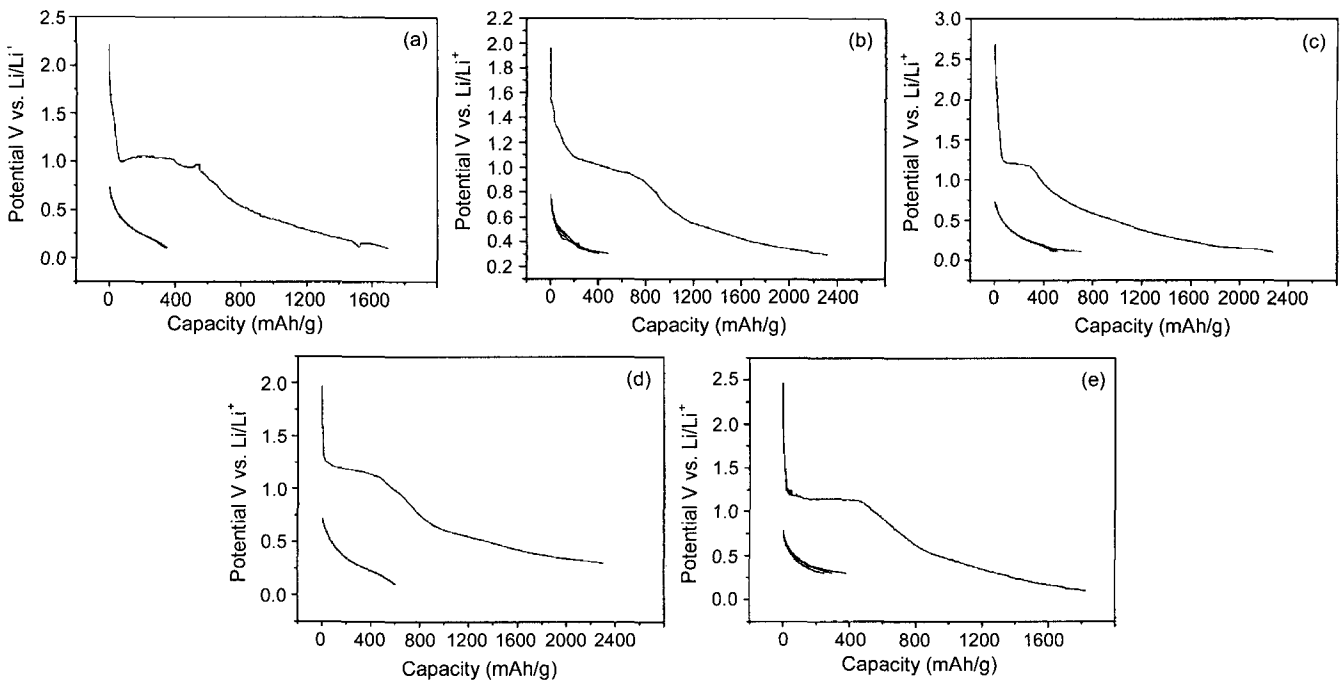


Fig. 5. The potential vs. discharge capacity plot of SnO₂ films with various Si additions (cut-off voltage : 0.1 ~ 0.8 V, constant current density : 100 μA/cm²). (a) SnO₂ (b) SnO₂ + 2 mol% Si (c) SnO₂ + 6 mol% Si (d) SnO₂ + 10 mol% Si (e) SnO₂ + 20 mol% Si.

1 mol%의 Si를 첨가시킴으로써 비가역성을 감소시켜, 가장 큰 용량을 가질 것으로 예상된다. 또한 모든 박막들이 Li-Sn 합금을 이루는 Li가 삽입할 수 있는 구간은 0.8 V 이하에서 관찰되었다.

3.2.2. 충방전 특성

Si 첨가량에 따른 SnO₂ 박막의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 1 M의 LiClO₄에 EC : DMC를 1 : 1 부피비로 혼합한 전해액에서 충방전 시험을 행하였다. 이때 cut-off 전압 0.1~0.8 V, 정전류 100 μAh/cm²으로 행하였으며, 모든 실험은 Glove Box에서 시행하였다.

Fig. 5에 SnO₂+0%, 2%, 6%, 10%, 20 mol% Si 박막의 전압 변화에 따른 충방전 특성을 나타내었다. 모든 시편에서 초기의 비가역적 side-reaction plateau가 1.0~1.2 V 사이에서 관찰되었고, 가역적인 Li-Sn 합금을 이루는 Li를 삽입할 수 있는 구간은 CV 결과와 같은 0.8 V 이하에서 관찰되었다. 또한 2%, 6%, 10 mol%의 Si가 첨가된 시편은 Si가 첨가되지 않은 SnO₂ 시편보다 증가된 첫 번째 방전용량을 보여준다. 그러나 두 번째 방전 곡선에서 여전히 큰 용량의 감소를 보여준다. 20 mol% Si 이상을 첨가시킨 시편의 경우, 가역 용량이 감소함을 볼 수 있다. 이것은 brittle한 Si가 임계치를 넘으면 Li의 탈 삽입동안 더욱 큰 부피변화를 유도하여 전극의 수명에 영향을 끼칠 것으로 사료된다.

Fig. 6에 SnO₂+0%, 2%, 6%, 10%, 20 mol% Si 박막의 충방전 특성에 따른 사이클 특성을 나타내었다. SnO₂

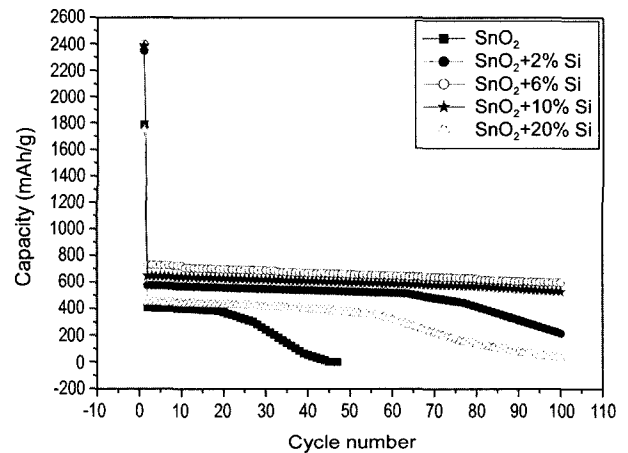
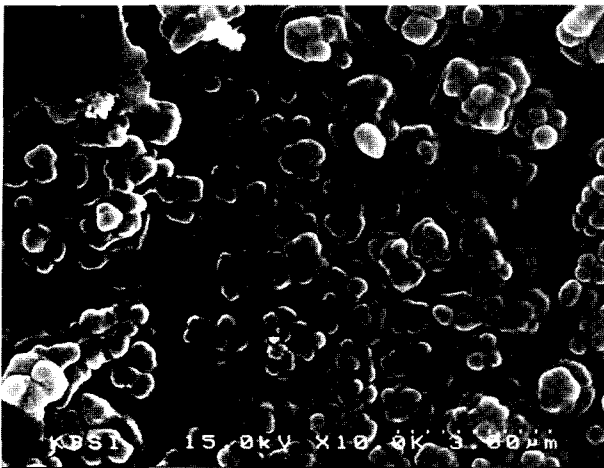
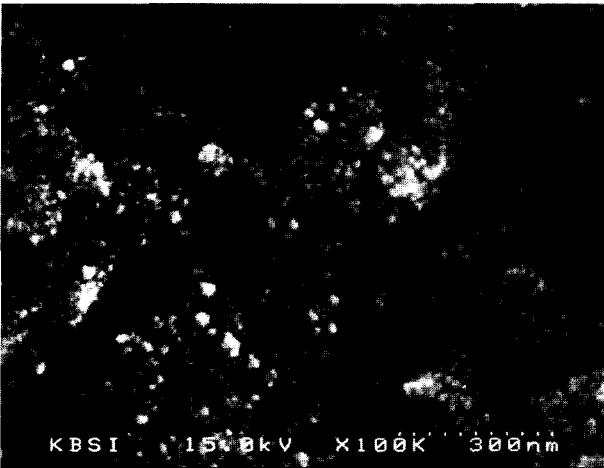


Fig. 6. Cycle behavior of the SnO₂ thin film with various Si additions.

에 6 mol%의 Si가 첨가된 시편의 경우 100 사이클까지 700 mAh/g으로 가장 뛰어난 결과를 나타내었다. 이것은 적당한 Si를 첨가함으로써 비가역적 용량감소와 Li의 탈 삽입시 Sn의 부피변화를 줄여줄 것이라는 예상과 일치함을 알 수 있었다. SnO₂에 20 mol%의 Si를 첨가한 시편의 경우 용량의 유지 없이 점진적인 용량감소를 볼 수 있다. 이것은 앞에 설명한 것과 같이 brittle한 Si가 더욱 큰 부피변화를 유도할 것으로 사료된다. 이 결과로서 Si의 최적 첨가량은 6 mol%임을 알 수 있었다.



(a)



(b)

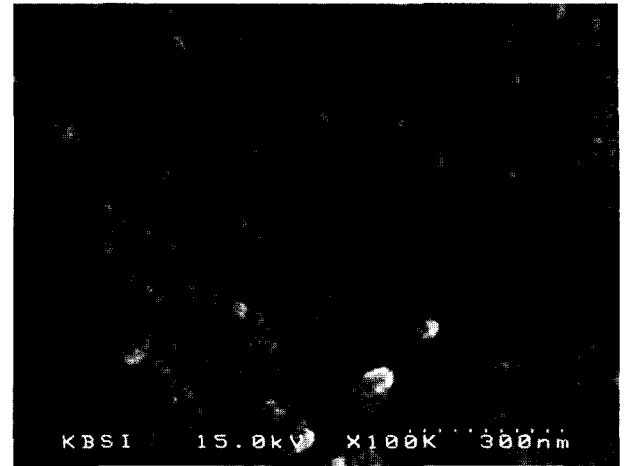
Fig. 7. FESEM micrographs of (a) SnO_2 (b) $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol\% Si}$ films (both of films cycled 50 times).

3.3. Si 첨가에 따른 SnO_2 박막의 충방전 후 물성 변화

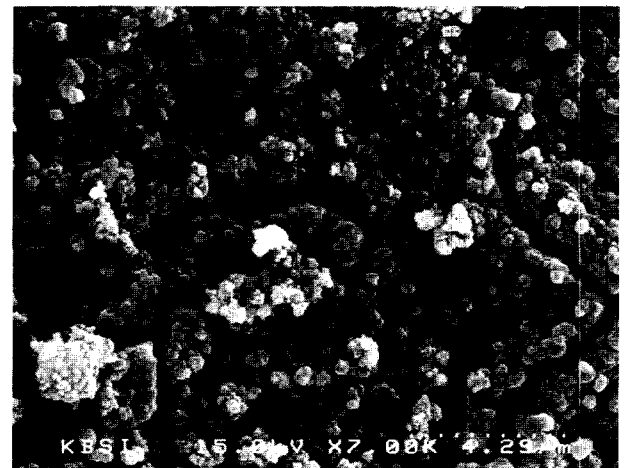
3.3.1. SnO_2 와 $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol\% Si}$ 박막의 물성 변화

충방전 시험 후 SnO_2 와 $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol\% Si}$ 시편을 Glove Box 안에서 반쪽전지 구조에서 제거한 후, 시험도중 남아있는 전해질을 제거하기 위해 아세톤에 10분간 담근 후에 FESEM으로 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 7는 충방전 시험 후의 SnO_2 와 $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol\% Si}$ 박막의 표면형상을 나타내었다. 충방전 시험전의 표면형상인 Fig. 3과 비교하면 SnO_2 박막의 경우 입자들이 상당히 성장했음을 관찰할 수 있었다. 시편 (a)는 사이클이 진행되는 동안 산소를 잃은 Sn 자체가 거대하게 뭉쳐서 성장하고, 이 성장된 Sn 입자들이 박막의 crack 생성에 기여할 것을 사료된다. 시편 (b)는 (a)처럼 뚜렷한 Sn 입자의 성장을 관찰하기는 힘들다. 위의 결과로 보아 SnO_2 에 적당량의 Si 첨가는 충방전이 진행되는 동안 SnO_2 내의 Sn의 성장을 억제시켜서 사이클 특성이 향상되었을 것이



(a)



(b)

Fig. 8. FESEM micrographs of the $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol\% Si}$ films. (a) as-deposition (b) after 100 cycle.

라 사료된다.

3.3.2. 충방전 진행에 따른 $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol\% Si}$ 박막의 미세구조 변화

Fig. 8은 6 mol%의 Si를 첨가시킨 SnO_2 박막의 충방전 전·후의 표면형상을 보여준다. (a)는 박막 증착 후, (b)는 100 사이클 후의 표면 형상이다. 사진에서 볼 수 있듯이 충방전이 진행됨에 따라 micro-crack이 발생하여 전극의 수명을 다 할 것으로 사료된다. 또한 시편 전체에 붙어 있는 것처럼 보이는 입자들은 완전히 제거되지 못한 전해질 막으로서 사이클이 진행됨으로서 시편 전체를 감싸는 형태로서 분포하게 된다. 이 전해질막 역시 가역적인 Li 이온의 탈·삽입을 방해하는 부동태 피막으로 작용할 것으로 사료된다.

Fig. 9은 충방전시 Li 이온의 탈 삽입에 의한 6 mol%의 Si를 첨가시킨 SnO_2 박막의 부피변화를 관찰하기 위하여 FESEM의 단면 사진이다. (a)는 박막 증착 후의 시편의

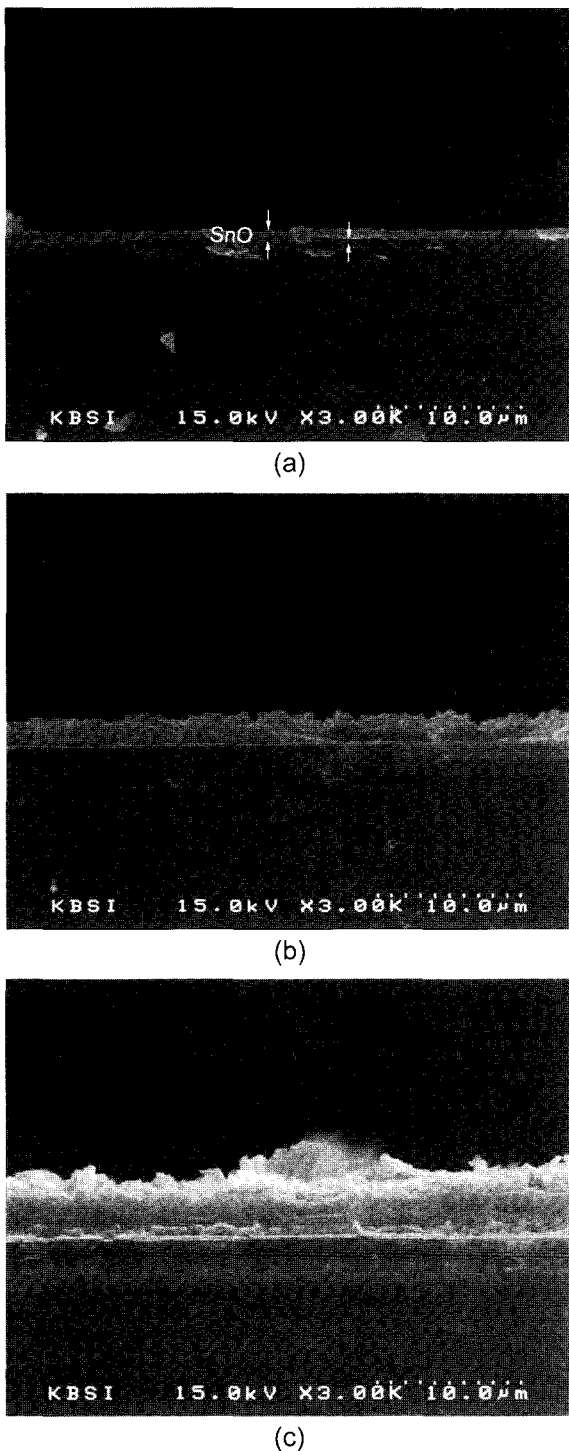


Fig. 9. FESEM micrographs of the $\text{SnO}_2 + 6 \text{ mol}\% \text{Si}$ films.
(a) as-deposition (b) 100th-charge (c) 100th-discharge.

단면 사진이고, (b)와 (c)는 100 사이클 후의 충전과 방전 때의 단면 사진이다. 사진에서 보듯이 사이클이 진행됨에 따라 두께가 증가함을 알 수 있다. 이것은 사이클이 진행됨에 따라 Sn의 부피증가로 인한 것이며, (b)와 (c)의 두

께증가는 Li 이온의 탈 삽입을 간접적으로 확인할 수 있다. 위의 결과로 Si를 첨가함으로써 Sn의 부피변화를 상당히 줄여줄 수 있지만 사이클이 진행됨에 따라 여전히 부피가 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

기존의 주석 산화물 박막의 특성을 개선하고자 Si를 첨가하여 R.F. magnetron sputtering법으로 제조한 박막의 전기화학적 특성에 관해 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Si가 첨가될수록 SnO_2 peak가 감소하여 비정질화 되었고, Sn peak가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 FT-IR 결과에서 알 수 있듯이 Si가 첨가됨으로써 주석의 산화상태를 감소시킨 결과이다.

2. Si가 첨가될수록 박막 형성시 존재하는 Si나 SiO_2 의 brittle한 성질로 인해 박막 표면이 거칠어지고 응집됨을 알 수 있었다.

3. 순환전위전류법(cyclic voltammetry) 측정결과, Si가 첨가될수록 비가역성이 감소하였으나, brittle한 Si가 막내에 어떤 임계치를 넘으면 Li의 가역적 탈-삽입동안 더욱 큰 부피변화를 초래하여 용량이 감소하였다. 이것은 충방전 결과와도 일치한다.

4. 증착된 $\text{SnO}_2 + 0\%$, 2% , 6% , 10% , $20 \text{ mol}\%$ Si 박막의 전기화학적 특성을 보면 첫 번째 방전반응의 $1.0 \sim 1.2 \text{ V}$ 부근에서 비가역적 side-reaction plateau가 생성되어 SnO_2 가 분해되고 Li_2O 가 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 첫 사이클 Li_2O 의 영향으로 비가역적 용량감소가 생겼고, 그 이후부터는 Li-Sn alloying/dealloying 반응에 의하여 가역적인 충방전이 진행되었다. 이것은 기존의 SnO_2 부극에 관한 연구와 일치하였다.⁸⁾

5. Si를 함량에 따라 첨가한 결과, Si를 첨가하지 않은 SnO_2 박막의 경우 20 사이클 이후 급격한 용량 감소를 보였지만, $6 \text{ mol}\%$ Si를 첨가한 SnO_2 박막의 경우 비가역성의 감소와 가역용량이 100 사이클 후 700 mAh/g 이상으로 가장 좋은 전기화학적 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. T. U. Woo and Y. G. Son, "Fabrication and Characterization of LiMn_2O_4 Cathode for Lithium Rechargeable Battery by R.F. Magnetron Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 552-58 (2001).
2. J. S. Kim, W. Y. Yoon, and K. S. Yoo, "Enhancement of Cell Performance for a Carbon Anode in Li-ion Battery," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 755-60 (2001).
3. B. J. Neudecker, "Lithium Silicon Tin Oxynitride ($\text{Li}_x\text{Si-TON}$): High-performance Anode in Thin-film Lithium-ion Batteries for Microelectronics," *J. Power Sources*, **81-82** 27-32 (1999).

4. I. A. Courtney and J. R. Dahn, "Electrochemical and in Situ X-ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites," *J. Electrochem. Soc.*, **6** 144-47 (1997).
5. W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li, and L. Chen, "Studies of Stannic Oxide as an Anode Material for Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **1** 145-49 (1999).
6. H. Huang, E. M. Kelder, L. Chen and J. Schoonman, "Electrochemical Characteristics of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ as Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **81-82** 362-67 (1999).
7. S. H. Lee, K. T. Park, and Y. G. Son, "Fabrication and Characterization of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ Anode for Lithium Secondary Battery by R.F. Magnetron Sputtering Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [4] 394-400 (2002).
8. K.-S. Park, "Characterization of Tin Compound Thin Film Negative Electrode for Lithium Batteries," Kaist (1999).