

전고상박막전지를 위한 (Li,La)TiO₃ 고체 전해질의 제조와 특성

Lithium Lanthanum Titanate Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium Microbattery

안준구¹, 윤순길^{1,a}

(Jun-Ku Ahn¹ and Soon-Gil Yoon^{1,a})

Abstract

(Li_{0.5}La_{0.5})TiO₃ (LLTO) solid electrolyte was grown on LiCoO₂ (LCO) cathode films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate using pulsed laser deposition for all-solid-state lithium microbattery. LLTO solid electrolyte exhibits an amorphous phase at various deposition temperatures. LLTO films deposited at 100 °C showed a clear interface without any chemical reaction with LCO, and showed an initial discharge capacity of 50 μAh/cm²-μm and capacity retention of 90 % after 100 cycles with Li anode in 1mol LiClO₄ in propylene carbonate (PC). The increase of capacity retention in LLTO/LCO structure than LCO itself was attributed to the structural stability of LCO cathode films by the stacked LLTO. The cells of LLTO/LCO with LLTO grown at 100 °C showed a good cyclic property of 63.6 % after 300 cycles. An amorphous LLTO solid electrolyte is possible for application to solid electrolyte for all-solid-state lithium microbattery.

Key Words : (Li,La)TiO₃, Li conducting solid electrolyte, LiCoO₂ cathode, Pulsed laser deposition, All-solid-state lithium microbattery

1. 서론

반도체 공정 기술과 회로 설계기술의 급격한 발전은 소자의 경량화 및 소형화를 가속시켜, 소자에 적합한 전류와 전력을 가진 새로운 형태의 전원의 개발을 필요로 하고 있다. 따라서 보다 완전한 초소형 정밀 기계 및 마이크로 소자의 구현을 위하여 마이크로 소자와 혼성되어 이용될 수 있는 초소형, 고성능의 초경량 전원의 개발이 필수적이다. 이러한 요구를 만족시킬 수 있는 마이크로 박막전지는 반도체 직접회로의 구동원으로 직접 활용할 수 있는 극소형 전원으로 제작이 가능하므로 마이

크로 소자의 직접회로, MEMS (micro electro mechanical system), 마이크로 센서 등의 자가 전원으로 사용할 수 있다. 리튬 이차전지구조를 반도체박막기술을 이용하여 박막화 함으로써 개발된 전고상형 마이크로 박막전지는 기존의 벌크형 전지에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 먼저 박막 기술을 이용하여 초소형, 초경량의 전지제작이 가능하며 임의의 크기 및 형태로 제작이 가능해진다[1,2] 또한 고체전해질을 사용하기 때문에 액체 전해질을 사용하는 벌크 전지에 비해 작동 중 열 또는 기체 생성물이 생기지 않아 높은 안정성을 유지할 수 있다. 또한 고체전해질의 전자전도도가 낮기 때문에 자가 방전이 없으며, 마이크로 소자 제작 시 소자와 함께 제작할 수 있어 전원 공급체의 on-chip 화가 가능해진다. 마지막으로 고체 전해질을 사용하기 때문에 진동 및 충격에 강하며 여러 형태로의 제작이 가능해진다. 이러한 박막 전

1. 충남대학교 재료공학과
(대전광역시 궁동 220)

a. Corresponding Author : sgyoon@cnu.ac.kr

접수일자 : 2004. 6. 15

1차 심사 : 2004. 6. 30

심사완료 : 2004. 7. 21

지의 장점으로 인해 소자의 소형화와 경량화에 발맞추어 전지의 소형화와 대용량화에 많은 연구가 진행되고 있다[2,3].

본 연구에서는 이미 보고된 LLTO 고체전해질을 박막화하기 위해 PLD(Pulsed laser deposition) 방법을 사용하여 온도에 따른 증착 실험을 하였으며 기존의 벌크형 LLTO의 높은 전자전도도에 대한 문제점을 보완하고자 LLTO를 비정질화하여 제작하였다[4-6]. 이렇게 제작된 LLTO의 리튬 이온전도도와 전자전도도 그리고 정극 물질로 잘 알려진 LiCoO₂ 위에 박막 증착하여 반쪽전지(Half cell) 실험을 하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 (Li,La)TiO₃ 시편 제조

(Li,La)TiO₃ 타겟은 La₂O₃ (Showa Chem. 99.99%), Li₂CO₃ (Strem Chem. 99.00%), 과 TiO₂ (Strem Chem. 99.00%)의 분말을 사용하였고, (Li,La)TiO₃ 분말을 24시간 동안의 불밀링과 충분한 건조를 한 뒤 유발에서 grinding 하였다. sieving 된 (Li,La)TiO₃ 분말을 1200 °C에서 6시간 동안 하소 한 다음, 다시 유발에서 grinding 과 sieving 과정을 거친 뒤 1 inch mold에 넣어 디스크 형태로 가압성형 한 후 CIP (cold-isostatic pressing) 과정을 거친 뒤 1300 °C에서 24시간동안 소결하여 PLD 타겟을 제작하였다. 이렇게 하여 만들어진 타겟은 ICP (induction coupled plasma) 분석 결과 (Li_{0.5},La_{0.5})TiO₃의 조성을 가졌다

표 1. 펄스 레이저 증착법에 의한 실험 조건.

Table 1. Pulsed laser deposition conditions.

Deposition parameters	Deposition conditions
Target	1 inch-(Li,La)TiO ₃ sintered at 1300 °C
Deposition temperature	room ~ 500 °C
Working pressure	50 mTorr
Energy density	2 J/Cm ²
Repetition rate	4 Hz
O ₂ gas flow rate	5 sccm
Substrate	LCO/Pt/TiO ₂ /Si Sub.

본 연구에서는 고체전해질인 (Li,La)TiO₃ 박막을 증착하기 위해 PLD 방법을 사용하였다. 또한 기판으로는 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 위에 500 °C에서 PLD 법으

로 LiCoO₂가 증착되어 있는 것을 사용하였다. 이러한 기판위에 산소(O₂)분위기에서 증착온도를 다양하게 하여 박막 증착한 조건들을 표 1에 나타내었다.

2.2 (Li,La)TiO₃의 결정구조 및 미세구조 분석

(Li,La)TiO₃ 고체전해질의 결정구조를 살펴보기 위해 X-ray diffraction (Rigaku D/MAX-RC - Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science)을 이용하였으며, Scanning electron microscopy (SEM, TOPCON DS-130C - KBSI)와 Atomic force microscopy (AFM, PSI)를 사용하여 (Li,La)TiO₃ 박막의 미세구조와 표면 거칠기를 관찰하였다.

2.3 박막전지 제작 및 전기화학적 분석

전지의 충·방전 특성을 분석하기 위해 1mol LiClO₄ in propylene carbonate (PC)의 액체 전해질과 음극으로서 Li metal를 이용하여 Ar 분위기의 글로브박스 안에서 반쪽전지(beaker cell)를 제작하였다. 전지의 충·방전 실험은 상온에서 3.3V ~ 4.3V vs. Li⁺/Li의 전위영역에 100 μA/cm²의 인가 전류로 EG&G electrochemical analysis system (model 273A)에서 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 리튬 박막전지의 정극물질로 잘 알려진 LiCoO₂ 위에 (Li,La)TiO₃ 고체전해질을 다양한 증착온도에 따라 증착하였을 때의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 먼저 LiCoO₂ 정극물질은 결정성과 Li의 함량에 따라 전지의 용량값과 싸이클의 특성에 중대한 영향을 끼친다[7-9]. 여기에 사용된 LiCoO₂ 정극 물질은 Li/Co=1.2로써 Li이 과잉 첨가되어 있는 상이며 증착온도 500 °C에서 증착되어 충분한 결정성이 확보되었다. 이러한 정극물질위에 LLTO를 다양한 온도에서 증착시켰을 때 그림 1의 XRD 회절 패턴을 보면 LiCoO₂의 (003) peak 만이 나타나는 것으로 보아 LLTO가 비정질 상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이렇게 비정질상의 LLTO의 경우 기존의 Bulk에서의 결정질 LLTO가 10⁻³ S/cm의 이온전도도를 나타내고 있는 것과는 달리[3,4] 비정질의 LLTO는 500 °C에서 증착하였을 때 10⁻⁵ S/cm의 이온전도성을 나타내었으며 증착온도가 낮아짐에 따라 이온전도도가 조금 증가하는 것을 보였다.

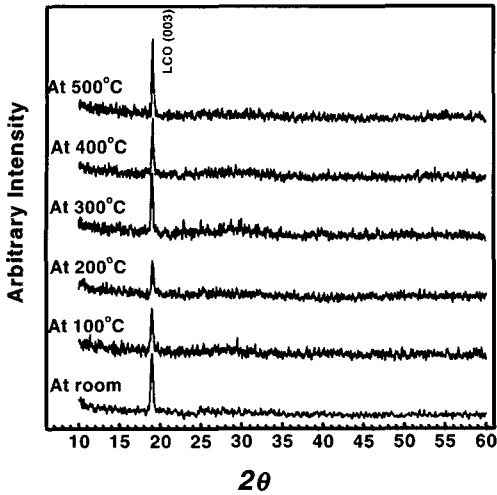


그림 1. 증착온도에 따른 LiCoO₂/Pt/TiO₂ 위에 성장시킨 (Li,La)TiO₃의 X 선 회절 패턴.
 Fig. 1. XRD patterns of (Li,La)TiO₃ grown on LiCoO₂/Pt/TiO₂ substrate at various deposition temperatures.

그림 2에서는 LiCoO₂ 정극물질위에 LLTO가 각각의 증착온도에서 증착 되었을 때의 박막의 표면 거칠기를 AFM (Atomic Force Microscopy) 으로 분석하였다. 낮은 증착온도에서는 박막이 다공성이 많이 존재하는 것을 볼 수 있으며 증착온도가 300 °C 이상부터는 이러한 다공성 박막이 점점 치밀화 되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 그 이상의 온도에서는 증착온도의 영향으로 박막의 결정립의 성장으로 인해 표면 거칠기가 증가되는 것으로 사료된다.

그림 3에서는 다양한 증착온도에서 LiCoO₂ 정극물질위에 성장시킨 LLTO 박막의 단면 사진을 나타내고 있다. 증착온도에 따라 약간의 두께 차이는 있으나 100 nm 의 LiCoO₂ 정극위에 약 500 nm 의 LLTO 고체전해질이 성장된 것을 확인 할 수 있었다. 그림 2에서의 낮은 온도에서 박막이 다공성이 SEM 의 단면 사진에서도 확인 할 수 있었다. 또한 그림 3의 (c)와 (d)에서 보면 증착온도가 300 °C 이상으로 올라 갈수록 LLTO 와 LiCoO₂ 간의 계면이 점점 불분명해지는 것으로 보아 증착온도가 올라갈수록 열적 에너지로 인해 LLTO 증착 시 LiCoO₂와 LLTO 간의 계면에서 화학적 반응이 이루어지는 것으로 생각되어 진다.

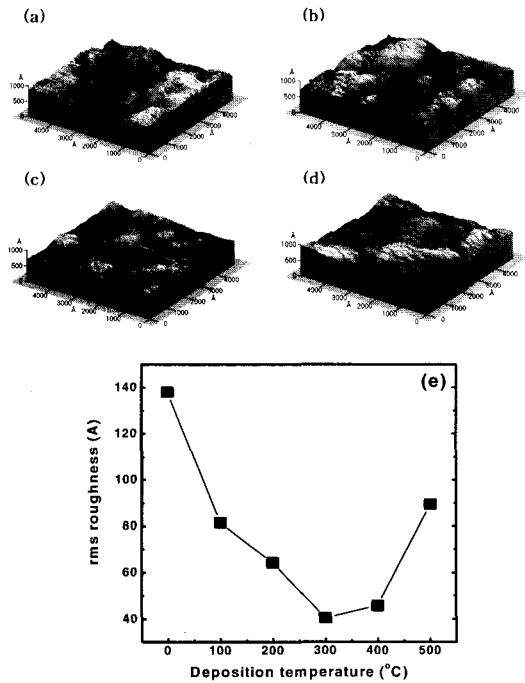


그림 2. 다양한 (a) 상온 (b) 100 °C (c) 300 °C (d) 500 °C의 증착온도에서 LiCoO₂/Pt/TiO₂ 위에 성장시킨 (Li,La)TiO₃ 표면 사진, (e) (Li,La)TiO₃ 의 표면 거칠기.
 Fig. 2. Surface morphology of LLTO/LCO/Pt/TiO₂ thin films deposited at (a) room (b) 100 °C (c) 300 °C (d) 500 °C and (e) rms roughness of LLTO.

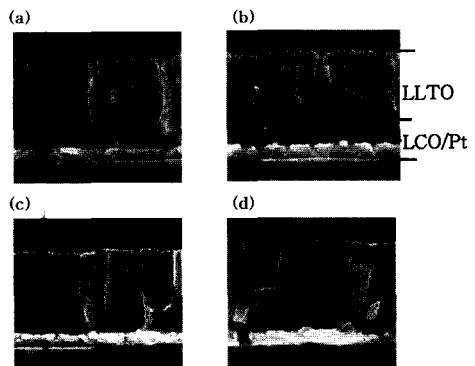


그림 3. 다양한 (a) 상온 (b) 100 °C (c) 300 °C 그리고 (d) 500 °C의 증착온도에 LiCoO₂/Pt/TiO₂ 위에 성장 시킨 (Li,La) TiO₃의 단면 사진.
 Fig. 3. Cross-sectional images of LLTO/LCO/Pt/TiO₂ thin films deposited at (a) room, (b) 100, (c) 300, and (d) 500 °C.

그림 4는 전형적인 LiCoO₂의 방전 용량값에 따른 전압의 변화를 나타내고 있다. 본 연구에서 제조된 LiCoO₂ 정극과 Li 금속을 이용하여 Ar 분위기의 글로브박스 안에서 반쪽전지(beaker cell)를 제작하고 충·방전 실험을 한 결과 초기 방전 용량값이 53 μAh/cm²-μm을 나타내었으며 100 싸이클 후에도 63.7%의 방전용량 보존값을 가졌다.

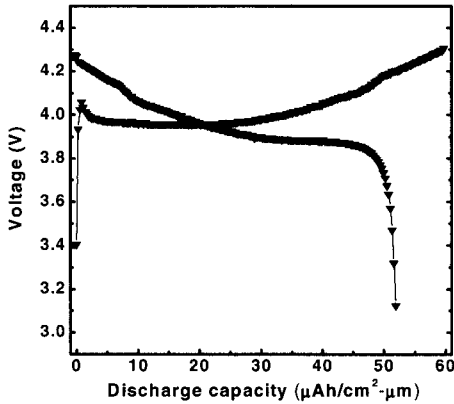


그림 4. 500 °C에서 증착된 LiCoO₂ 정극의 충·방전 용량 그래프.

Fig. 4. The typical charge-discharge curves of Li//LiCoO₂ cells grown at 500 °C.

그림 5는 준비된 LiCoO₂ 정극박막위에 다양한 증착온도에서 증착된 LLTO 박막을 가지고 1 mol LiClO₄ in propylene carbonate (PC) 안에서 Li 음극과 충·방전 특성을 측정하였다. 그림 5의 (a)에서 보면 300 °C 이상의 증착온도에서는 초기 방전 용량이 현격히 감소되었고, 50 싸이클도 안 되어서 거의 0에 가까운 방전용량을 나타내었다.

또한 상온에서 증착한 LLTO 박막의 초기 방전 용량은 50 μAh/cm²-μm 로 준비된 LiCoO₂ 정극물질과 유사한 값을 나타내었으나 충·방전이 진행되면서 급격한 싸이클 특성의 감소를 보였다. 이는 상온에서 LLTO가 LiCoO₂ 위에 치밀하게 증착되지 못하고 다공성의 박막으로 성장되어 Li 이온이 LLTO 고체 전해질 안으로 이동 될 때 다공질의 LLTO에 의해 Li 이온들이 LLTO 고체 전해질 안에 갇혀 있기 때문으로 사료된다.

그림 5의 (b)를 보면 100 °C에서 LCO 위에 증착된 LLTO의 경우 초기 방전 용량이 50 μAh/cm²-μm 를 나타내었고 100 싸이클 후에도 거의 90

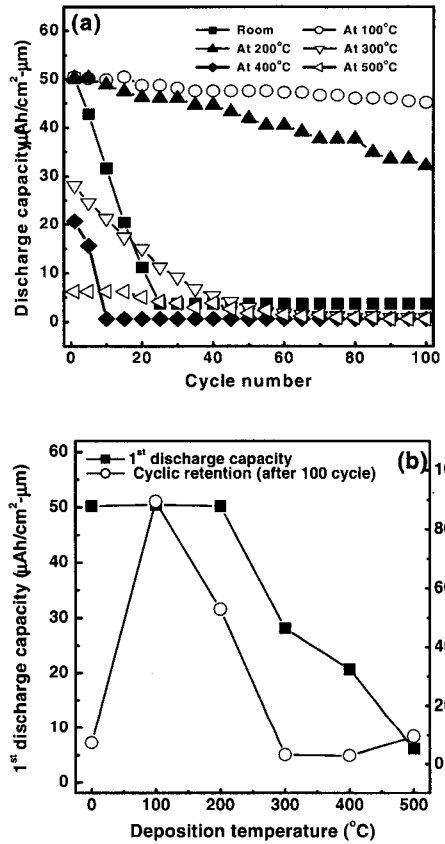


그림 5. 다양한 증착온도에서 증착된 LLTO의 (a) 100 싸이클 동안의 방전용량의 변화와 (b) 초기 방전용량과 싸이클 방전용량 보존률.

Fig. 5. (a) The behavior of discharge capacity during 100 cycles, and (b) the variation of the initial discharge capacity and capacity retention in LLTO/LCO/Pt/TiO₂ cells as a function of LLTO deposition temperature.

%에 가까운 방전보존력을 나타내었다. 이는 고체 전해질인 LLTO를 LCO 위에 증착함으로써 LCO와 LLTO의 고체결합에 의해서 LCO 격자에서 Li 이온들이 이동할 때 결정구조를 잘 유지하여 전지의 충·방전 특성이 좋아 졌으리라 사료된다.

또한 그림 6은 100 °C에서 증착된 LLTO를 가지고 300 싸이클 까지 충·방전 실험을 진행한 것인데 300 싸이클 후에도 63.6% 라는 좋은 싸이클 특성을 나타내었다.

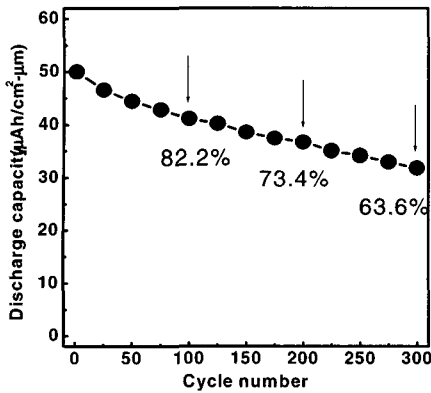


그림 6. 100 °C에서 증착된 LLTO/LCO/Pt/TiO₂의 300회 충·방전후의 용량 변화.

Fig. 6. The behavior of capacity retention during 300 cycles of LLTO/LCO/Pt/ TiO₂ cells deposited at 100 °C.

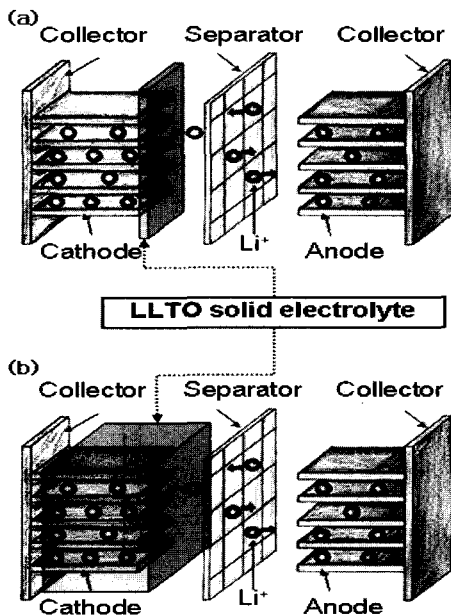


그림 7. (a) 100 °C 이하의 낮은 온도대역에서 증착된 LLTO의 리튬 배터리의 모형과 (b) 300 °C 이상의 높은 온도대역에서 증착된 LLTO의 리튬 배터리의 모형.

Fig. 7. (a) Lithium battery model with LLTO deposited at low temperature (b) lithium battery model with LLTO deposited at high temperature.

그림 7은 낮은 온도에서 증착한 LLTO와 높은 온도에서 증착한 LLTO의 경우 사이클 특성이 차이의 원인을 모델링하였다.

낮은 온도대역에서 LLTO가 기관의 LCO와의 화학적 반응 없이 계면을 잘 형성하여 성장된 것과는 다르게 높은 온도대역에서는 열적에너지로 인해 LCO와 활성화된 LLTO가 계면에서 화학적 반응을 일으킴으로써 LCO가 정극물질로서 본래의 특성을 나타내지 못해서 초기 방전용량의 감소와 사이클 특성의 현저한 저하를 나타내는 것으로 사료된다.

4. 결론

나노시대 소자들의 초소형화, 초경량화에 발맞추어 그에 합당한 전원공급체인 전고상 리튬 박막전지의 구현을 위해 펄스 레이저 증착법을 이용하여 LiCoO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판위에 (Li,La)TiO₃ 고체전해질을 성장시켰다. LLTO의 높은 전자전도도의 단점을 보완하고자 비정질상으로 하여 다양하게 증착온도를 변화시켜 가며 박막 증착하였다. 100°C의 증착온도에서 준비된 LLTO는 낮은 온도에서 LiCoO₂ 과 화학적 반응 없이 계면을 잘 형성시켰고 이를 사용하여 1 mol LiClO₄ in propylene carbonate (PC) 안에서 Li anode와 충·방전 특성을 측정된 결과 50 μAh/cm²-μm의 높은 초기 용량값을 가지며 100 사이클 후에도 약 90 %의 용량값을 유지하였다. 이는 준비된 LiCoO₂ 정극물질이 53 μAh/cm²-μm의 초기 용량값과 100 사이클 후에 67.6 %의 용량값을 나타내는 것보다 우수한 특성을 보이는 것인데, 이는 고체전해질인 LLTO가 LiCoO₂ 위에서 전지의 충·방전실험시 LiCoO₂의 결정구조를 잘 유지시켜주는 것으로 사료된다. 이러한 결과로 인해 비정질 (Li,La)TiO₃의 고체전해질이 1μm 이하의 전고상 나노박막전지의 구현에 큰 역할을 할 것이 기대되어진다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 BK21 지원사업과 충남대학교 고기능성 자성재료 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 인해 수행되었으며, 결정구조 분석에 도움을 주신 한국표준과학연구원 재료평가 그룹의 김창수 박사님께 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] N. J. Dudney and B. J. Neudecker, "Solid state thin film lithium battery system", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 4, p. 479, 1999.
- [2] H. S. Kim, S. I. Moon, M. S. Yun, B. H. Ko, and D. H. Kim, "Development of high-performance smart battery for notebook pcs with lithium ion battery", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 16, No. 11, p. 1047, 2003.
- [3] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films", *Solid State Ionics*, Vol. 53-56, p. 647, 1992.
- [4] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta, and M. Wakihara, "High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate", *Solid State Commun.*, Vol. 86, p. 689, 1993.
- [5] H. T. Chung, J. G. Kim, and H. G. Kim, "Dependence of the lithium ionic conductivity on the B-site ion substitution in $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mn}, \text{Ge}$)", *Solid State Ionics*, Vol. 107, p. 153, 1998.
- [6] J. G. Kim, and H. G. Kim, "Dependence of the lithium ionic conductivity on the B-site ion substitution in $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mn}, \text{Ge}$)", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 11, No. 11, p. 9, 1998.
- [7] J. D. Perkins, C. S. Bahn, J. M. McGraw, P. A. Parilla, and D.S. Ginley, "Pulsed laser deposition and characterization of crystalline lithium cobalt dioxide (LiCoO_2) thin films", *J. of The Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 12, p. A1302, 2001.
- [8] S. I. Cho and S. G. Yoon, "Characterization of LiCoO_2 thin film cathodes deposited by liquid-delivery metallorganic chemical vapor deposition for rechargeable lithium batteries", *J. of The Electrochem. Soc.*, Vol. 149, No. 12, p. 1, 2002.
- [9] S. P. Kim, J. S. Cho, J. H. Park, M. S. Yun, and Y. B. Sim, "Charge-discharge behaviour of lithium ion secondary battery using LiCoO_2 synthesized by a solution phase reaction", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 11, No. 11, p. 1049, 1998.