

## 마이크로 박막 전지용 비정질 산화바나듐 박막의 제작 및 전기화학적 특성에 관한 연구

### A Study on The Fabrication and Electrochemical Characterization of Amorphous Vanadium Oxide Thin Films for Thin Film Micro-Battery

전 은 정\*, 신 영 화\*, 남 상 철\*\*, 조 원 일\*\*, 윤 영 수\*\*\*  
(Eun Jeong Jeon\*, Young Wha Shin\*, Sang Cheol Nam\*\*, Won Il Cho\*\*, Young Soo Yoon\*\*\*)

#### Abstract

The amorphous vanadium oxide as a cathode material is very preferable for fabricating high performance micro-battery. The amorphous vanadium oxide cathode is preferred over the crystalline form because three times more lithium ions can be inserted into the amorphous cathode, thus making a battery that has a higher capacity. The electrochemical properties of sputtered films are strongly dependent on the oxygen partial pressure in the sputtering gas. The effect of different oxygen partial pressure on the electrochemical properties of vanadium oxide thin films formed by r.f. reactive sputtering deposition were investigated. The stoichiometry of the as-deposited films were investigated by Auger electro spectroscopy. X-ray diffraction and atomic force microscopy measurements were carried out to investigate structural properties and surface morphology, respectively. For high oxygen partial pressure(>30%), the films were polycrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> while an amorphous vanadium oxide was obtained at the lower oxygen partial pressure(<15%). Half-cell tests were conducted to investigate the electrochemical properties of the vanadium oxide film cathode. The cell capacity was about 60 μAh/cm<sup>2</sup> μm after 200 cycle when oxygen partial pressure was 20%. These results suggested that the capacity of the thin film battery based on vanadium oxide cathode was strongly depends on crystallinity.

**Key Words(중요용어)** : Micro-Battery, Vanadium Oxide, Cathode, Half-Cell.

#### 1. 서 론

리튬 이차 전지를 박막화 함으로써 개발될 고상의 박막형 초소형 전지는 임의의 크기 및 형태로의 제작이 가능하며 액체전해질을 사용하지 않기 때문에 작동 중 열 또는 기체 생성물이 생기지 않아 높은 안정성을 갖으며 광범위한 사용 온도 범위를 가

진다<sup>1~4)</sup>. 위와 같은 장점으로 인하여 충전 가능한 고상의 박막형 리튬 이차 전지는 점진적으로 그 사용 범위가 크게 확대될 것으로 판단된다. 즉, 초소형 전자, 전기 소자는 물론이며 조만간 실현될 스마트 카드, 셀루러폰 및 PCS와 같은 개인용 휴대통신장비의 전력 공급계로의 용용이 가능할 것이다. 특히 장수명, 고에너지 밀도를 갖는 초소형의 전지를 필요로 하는 microelectronics, MEMS 등에 이용

\* : 경원대학교 전기전자공학과  
\*\* : 한국과학기술연구원 전기, 양자전지센터  
\*\*\* : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터

될 수 있는 이차전지에 대한 요구가 점점 가시화됨에 따라 박막 공정을 이용한 이차전지개발기술이 요구되고 있으며, 박막제조기술을 이용한 고상의 박막형 이차 전지에 관한 연구가 증가하고 있다.

리튬 박막 전지는 리튬 전지의 에너지 밀도와 방전속도, 재충전 능력 등은 주로 cathode 재료에 의해 결정되므로 고에너지 밀도로 오랜 시간 사용하기 위해서는 적절한 cathode 재료의 개발이 중요하다. 박막 전지는 벌크 형태의 전지보다 방전 용량이 작고, 전원 공급의 대상과 함께 집적된다는 점에서 우수한 재충전 능력 즉, 가역성이 특히 중요하다.

본 연구에서는 전지의 에너지 밀도가 크고 리튬의 intercalation과 확산이 용이하며<sup>5)</sup> 또한 다른 cathode 물질들과 달리 결정상에 비해 3배 더 많은 리튬 이온을 삽입할 수 있는 비정질의  $V_2O_5$  박막<sup>6,9)</sup>을 cathode 선택하였다. 본 연구의 중요성은 저온에서 cathode의 합성이 가능함으로 화합물 반도체 또는 고분자 계열의 기판에 박막전지를 구현하는 것이 가능하다는 것이다. 비정질 cathode를 갖는 박막 전지는 고온 공정을 사용할 수 없는 MEMS 소자, 공간활용의 극대화가 요구되는 응용 부분(예를 들어 군사용 미사일)에 매우 유리하며 고분자 물질 상에 구현될 경우 생체 주입형 전기, 전자 소자의 전력 공급계로 이용이 가능해 진다.

## 2. 실험 방법

바나듐 산화물 박막의 증착을 위하여 타겟으로 99.9%의 순도를 가진 4인치 바나듐 금속을 사용하여 r.f 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 상온에서 증착했다. 기판으로는 ITO glass와 Pt/Ti가 콜렉터로써 증착된 Si(100)를 사용했다. 초기 진공도는  $5 \times 10^{-6}$  torr 이하로 하고 산화바나듐을 증착하기 전에 바나듐 타겟 표면의 산화층 형성에 의한 재현성 저하를 막기 위하여 순수한 아르곤 분위기에서 가스압력 5 mtorr, r.f. power는 350W로 하고 20분 동안 pre-sputter etching을 했다. 산화바나듐 박막의 균일도와 질을 좋게 하기 위해 r.f. power를 250W로 낮추어 실험하였다. 전체 가스 압력은 5 mtorr로 유지하고  $O_2/Ar$ (100sccm)비를 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 50%로 변화시키면서 실험을 행하였다. 박막의 증착속도는 산소 분압에 큰 영향을 받으므로 증착 시간을 달리 하여 박막의 두께를 일정하게 1000Å으로 하였다.  $O_2/Ar$ 비가 5%일 때의 증착속도는 22.2 Å/min 인데 반해 50%일 때의 증착속도는 8.3Å/min 정도로 낮아졌다.

증착된 박막의 특성분석은 반응성 스퍼터링시 산소분압 따른 박막의 O/V를 알기 위하여 Auger electron spectroscope (Perkin- Elmer PHI-670) 분석을 하였으며 증착된 박막의 구조와 결정성 확인을 위하여 X-선 회절 분석(필립스사 PW 1817, CuK $\alpha$  광장)을 하였다. 증착상은 JCPDS card와의 비교로 확인하였다. 박막의 두께는 Tencor사의 Alpha step P1을 이용하여 5회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다. 또한 표면의 입자 크기와 거칠기 정도를 보기 위해서 atomic force microscopy (Park Scientific Instruments, M5)를 측정하였다

증착된 바나듐 산화물의 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 Half-Cell을 제작하였다. 리튬 메탈을 anode로 하고 EC:DMC=1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> 액체 전해질을 사용한 시험 전지를 구성하여 200회 이상의 정전류 충·방전 시험을 행하였다. 전류밀도는 20  $\mu$  A/cm<sup>2</sup>, Cutoff voltage는 3.8V-1.5V로 하여 측정하였다. Half-Cell 제작은 dry room에서 행하였다.

## 3. 실험 결과 및 논의

그림 1은 증착시의  $O_2/Ar$ 비에 따른 증착된 산화바나듐의 V/O의 비율 알기 위해 분석한 AES 분석 결과이다. 그림 1의 (a)는  $O_2/Ar$ 비가 5%로 비교적 낮은 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 조성 분석 결과이며 (b)는  $O_2/Ar$ 비가 50%로 매우 높은 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 깊이 방향으로의 조성 분석이다. 그림 (a)와 (b)를 비교해 보면 산소분압의 차이가 매우 큼에도 불구하고 증착된 박막의 V/O 조성비에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은  $O_2/Ar$ 비가 5% 정도로 낮아도 여러 가지 산화바나듐 물질 중 산화도가 가장 큰  $V_2O_5$ 상을 형성할 수 있다는 결과를 나타낸다. 즉  $O_2/Ar$ 비가 10%, 15%, 20%, 30% 일 경우도 그림과 동일한 조성비를 나타내었다.

상온에서 증착된 산화 바나듐은 증착시의  $O_2/Ar$ 비가 증가함에 따라 비정질에서 결정상으로 변하는 특성을 나타내었다. 그림 2는 산소분압의 증가에 따른 증착된  $V_2O_5$  박막의 결정 특성을 보여 주는 XRD 분석 결과이다.  $O_2/Ar$ 비가 15%이하에서는 완전한 비정질 형태가 나타나다가  $O_2/Ar$ 비가 20%가 되면서 약간의 결정성 peak( $V_2O_5(001)$  peak :  $2\theta = 20.3^\circ$ )이 나타난다.  $O_2/Ar$ 비가 더 증가하여 30% 이상이 되면 결정상의 산화바나듐이 증착 되어지는 결과를 볼 수 있다. 이 결과는 산화바나듐의 전기화학적 특성이 비정질일 경우와 결정상일 경우 매우

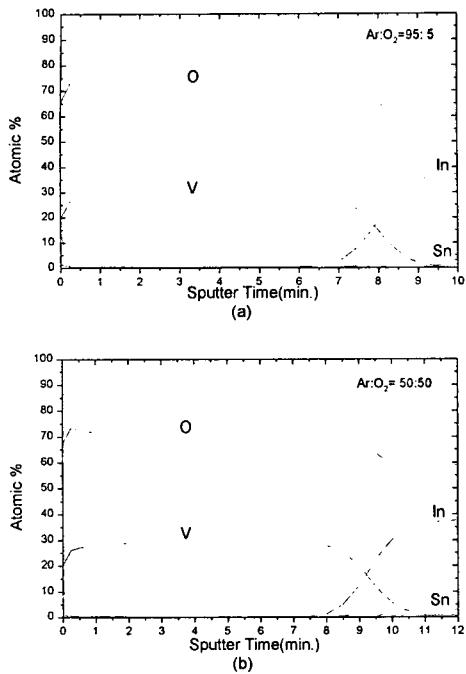


그림 1. 다른 산소분압에 따른 산화바나듐 박막의 AES 깊이 방향의 조성 분석  
(a) O<sub>2</sub>/Ar 비 : 5% (b) O<sub>2</sub>/Ar 비 : 50%

Fig. 1. AES depth profile of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressure (a) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 5% (b) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 50%

큰 차이를 보이므로 용량과 가역성에서 더 우수한 특성을 보이는 비정질막을 얻기 위한 산소분압을 결정하는데 매우 중요한 결과이다.

그림 3은 여러 가지 산소분압에 따라 증착된 산화바나듐 박막의 방전곡선을 나타낸 것이다. 그림 (a)는 O<sub>2</sub>/Ar비가 5%에서 증착한 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선에서 특별한 상변화가 없다. 이것은 박막의 상태가 그림 2의 XRD 분석 결과에서 보듯이 비정질의 산화바나듐이라는 것을 뒷받침하고 있다<sup>10)</sup>. 그림 3의 (b)는 O<sub>2</sub>/Ar비가 20%에서 증착한 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선을 보면 약간의 상변화가 나타남을 알 수 있다. 이런 상변화 중에서 2.4V 극저에서의 δ상에서 γ상으로의 상변화는 비가역적인 반응<sup>11)</sup>으로 초기 용량의 감소를 가져온다. 이러한 용량감소는 두 번째 방전곡선 이후에도 지속적으로 나타나다가 50cycle부터는 현저히 줄어든 것을 볼 수가 있다. 이것은 20%의 산

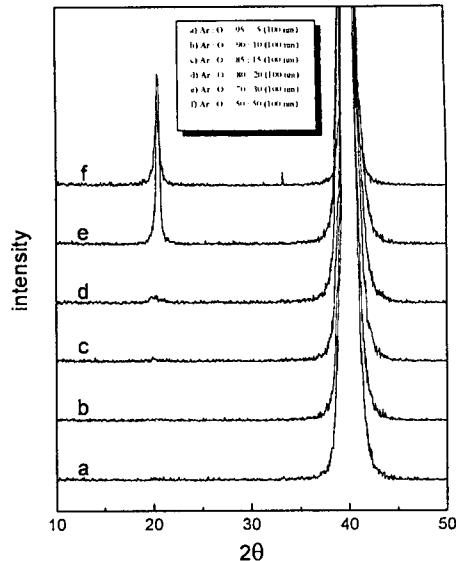


그림 2. 여러가지 산소분압에 따른 바나듐 산화물 박막의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressure.

소분압에서 증착된 산화바나듐 박막이 약간의 결정상을 포함하기 때문에 이 결정상의 산화바나듐이 반복적인 리튬의 주입으로 인해 V-O결합이 끊어지면서<sup>12)</sup> 비가역적인 구조로 모두 변한 후 안정한 상이 되어 이러한 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 또한 그림 3의 (c)는 O<sub>2</sub>/Ar비를 30%로 하고 증착한 산화바나듐 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선에서 리튬의 주입에 따른 전형적인 결정상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상변화가 나타남을 알 수가 있다<sup>13)</sup>. 이런 상변화 중에서 앞서 말한바와 같이 2.4V 극저에서의 δ상에서 γ상으로의 상변화에 의해 초기 용량의 많은 감소를 가져온다. 30%의 산소분압에서 증착된 이 박막은 많은 결정상의 산화바나듐을 포함하기 때문에 첫 번째 방전 이후에도 이런 비가역적인 반응이 계속되어 용량의 감소는 지속적으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 그림 3의 (b)와 (c)의 200 cycle 후의 용량을 비교해 보면 (b)방전곡선의 용량이 60 μAh/cm<sup>2</sup> μm인데 비해 (c)방전곡선의 용량은 38 μAh/cm<sup>2</sup> μm정도로 매우 낮은 결과를 볼 수가 있다. 이것은 산화바나듐이 비정질일 경우가 결정상일 경우에 비해서 더욱 우수한 가역성을 가진다는 결과와 일치한다.

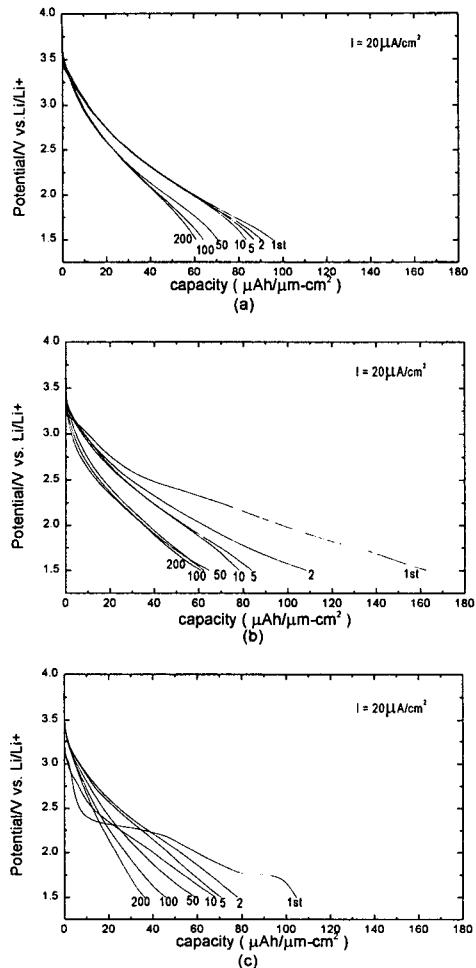


그림 3. 여러 가지 산소분압에 따른 바나듐 산화물 박막의 방전곡선 (a)  $O_2/Ar$  비 : 5%  
(b)  $O_2/Ar$  비 : 20% (c)  $O_2/Ar$  비 : 30%

Fig. 3. Discharge curves of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressure (a)  $O_2/Ar$  ratio : 5% (b)  $O_2/Ar$  ratio : 20% (c)  $O_2/Ar$  비 : 30%

#### 4. 결 론

산소의 분압을 변화시키면서 반응성 스퍼터링에 의하여 제작된 산화바나듐은 산소분압이 증가함에 따라 비정질 산화바나듐에서 결정상의 산화바나듐이 되었다. 산화바나듐의 전기화학적 특성이 비정질 일 경우 결정상 보다 용량과 가역성에서 더 우수한 특성을 보이므로 비정질 막을 얻기 위해서는  $O_2/Ar$  비를 20%이하에서 증착해야 한다. 본 연구에서 제

작된 전지의 용량은 비정질의 산화바나듐의 경우는 200 cycle 후에도  $60 \mu Ah/cm^2 \mu m$  정도를 유지했으며 결정상의 산화바나듐은 매 cycle마다 현저한 용량 감소를 보여 200 cycle 후에는  $38 \mu Ah/cm^2 \mu m$  정도의 낮은 용량을 보였다.

#### 참고문헌

1. J. H. Kennedy, *Thin Solid Films*, 43, 41 (1977).
2. Satoshi Sekido, *Solid State Ionics*, 9 & 10, 777 (1983).
3. A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy and G. Meunier, *Mater. Sci. Eng.*, B3, 5 (1989).
4. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudey, C.F. Luck, X.-H. Yu and S. D. Jones, *Solid State Technol.*, 36, 59 (1993).
5. Johann Desilvestro and Otto Haas, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 5C (1990).
6. D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Acta*, 37, 2755 (1992).
7. Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki and T. Okada, *J. Power Sources*, 20, 173 (1987).
8. A. C. Leech, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 9-10, 645 (1983).
9. T. Hirai, S. Okada and J. Yamaki, in "Proceedings of the Electrochemical Society of Japan", H121 (1986).
10. K. West, B. Zachau-Christiansen and T. Jacobsen, *J. Power Source*, 43-44, 127 (1993).
11. J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Brousseau and J. Labat, *Solid State Ionics*, 78, 143 (1995).
12. Carolyn Rubin Aita and Mei Lee Kao, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2174 (1987).
13. C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdaguer, R. Messina and H. Dexpert, *Electrochim. Acta*, 35, 889 (1990).