

박막 고체전지 개발에 관한 연구

權赫尙·李鴻魯*

韓國科學技術院 材料工學科·*忠南大學校 金屬工學科

A study on the development of thin solid state batteries

Hyuk Sang Kwon and Hong Ro Lee*

Korea Advanced Institute of Science and Engineering
Chungnam National University, Dept. of Metall Engineering

Abstract

This research is aimed at developing (110) preferred TiS_2 cathode films and glass typed solid electrolytes which have high ionic migrations and low electron conductivities for thin secondary solid batteries. To obtain preferred oriented TiS_2 thin films on a substrate by CVD method using $TiCl_4$ and H_2S gases three factors of heating temperature, inner pressure of furnace and $TiCl_4/H_2S$ gas mole fraction were examined systematically. To obtain solid films of $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ electrolytes by r.f. sputtering for thin prototype batteries of $Li/Li_2O-B_2O_3-SiO_2/TiS_2$, sputtering conditions were examined. TiS_2 cathode films showed columnar structure, namely c axis oriented parallelly. At low pressure of reaction chamber and low heating temperature, surface of smooth TiS_2 films could be obtained. Ionic conductivity of $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ films manufactured by r.f. magnetron sputtering were $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$ and electron conductivities were $10^{-11} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Open cell voltage of thin lithium batteries were 2.32V with a designed prototype cell.

1. 서 론

최근 반도체 소자가 고속화, 고밀도화 및 미세화 되어가는 경향에서 고성능 소자가 작은 Chip으로 집약되고 있는 데 이러한 고성능 반도체 소자의 구동전원으로서 초소형 박막 고체전지를 개발한다면 임의의 회로기관 상에 인정한 면적을 갖는 고체전지를 형성시켜 타기능 소자와 복합되어 효율적으로 사용이 가능하게 될 것이다¹⁾. 본 연구에서는 우수한 Cathode 전극재료로 알려진 TiS_2 박

판에 평행하며 표면이 매우 평탄하도록 석출시키고 아울러 이온 전도성이 큰 박막 고체전해질을 개발하기위해 화학적으로 안정하고 제작이 간편하여 고체 박막전지 제조에 적합한 LISICON계, $Li_4SiO_4-Li_3PO_4$ 고용체계, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계, $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ 계, $LiTi_2(PO_4)_3$ 계 등의 산화물²⁾들 중에서 일반 상용온도에서 전지의 내부저항이 낮아 이온전도도가 큰 $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ 계의 고체 전해질을 RF스파터링법으로 증착하여 리튬 고체전해질 박막을 제조하였고, 이를 바탕으로 Li/Li_2O-

2. 실험 방법

2.1. TiS_2 전극 제조

Fig. 1의 실험 개략도와 같이 캐리어가스로 사용되는 Ar(2)을 $TiCl_4$ bubbler(3) 안으로 흘려주고 $TiCl_4$ 를 포함한 가스는 H_2S 캐리어가스(1)와 혼합되어 반응가스가 되었다. 이 반응가스는 진공 펌프로 조절된 siliconit 발열체로 가열되는 tube로 속의 석영관 내로 통과시켰다. 석영관 양쪽 끝은 swagelock링으로 처리하여 반복 사용이 용이하도록 볼트처리 설계하였으며 SUS316으로 제작하였다. 반응로 내압은 출구와 입구쪽의 needle밸브로 상하 흐름을 조절하여 조정하였고 그 크기는 manometer로 측정하였다. (5)위치에 있는 기판은 graphite로 제작하여 내부의 중심에 thermocouple의 중심이 오도록 설계하였으며 석영관에 30° 각으로 경사지게하여 반응이 충분히 되도록 설계하였다. 기판은 석영 및 glass를 사용하였으며 siliconit 발열체로 가열하고 전자식 자동제어를 사용하여 온도의 편차를 $\pm 2^\circ C$ 이내로 조절하였다. 실험온도는 $400^\circ C$ 에서부터 $900^\circ C$ 구간으로 정하였고 반응로 내의 가스압은 0.1~40KPa의 범위가 유지되도록 하였으며 Ar가스를 5ml/s의 속도로 흘려줄때 $H_2S/TiCl_4$ 의 성분비가 0~50이 유지되도록 조절하였다. TiS_2 박막의 석출 형태를 SEM을 통하여 관찰하였으며 특히 $H_2S/TiCl_4$ 의 비율 변화 시키면서 반응 시간에 따른 석출입자의 크기를 입도분석기(particle analyzer)를 이용 측정하고 석출된 TiS_2 결정물의 우선방위를 조사하기 위하여 X-선 회절분석기를 이용 측정하였다.

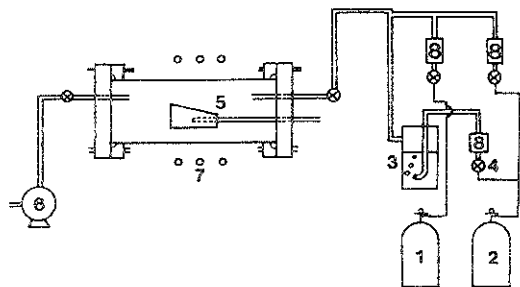


Fig. 1 A Schematic view of an experimental apparatus for CVD : 1 ; H_2S gas 2 ; Ar gas 3 ; $TiCl_4$ 4 ; Needle valve 5 ; Boat 6 ; Vacuum pump 7 ; Heater flowmeter

2.2. 고체 전해질 타겟 제조

Li_2O 분말, B_2O_3 분말, SiO_2 분말을 각각 6 : 3 : 1의 비율로 혼합하여 직경 3inch인 금형을 사용하여 두께 5~6mm의 디스크 형태로 성형하고 기계적 강도를 증가시키기 위해 $400^\circ C$ 에서 3시간 로내 소결하였다. 증착된 두께 측정을 위해 Alpha step을 사용하였으며 유성 도료를 이용하여 wafer 기판위에 도포하고 증착후에 이를 에탄올로 에칭시켜 step을 만들어 조사하였다. 기판은 아세톤과 증류수를 1 : 4로 혼합한 용액속에서 초음파 세척기로 30분씩 반복 세척한 후 고순도 질소로 blowing 하였다.

2.3. 박막 고체전해질 제조

Chamber내 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하고 MFC를 이용, Ar과 O_2 를 7 : 3의 비율로 조절하였다. 사용된 gas는 불순물의 영향을 최소화하기 위해 고순도 gas를 사용하였다. 작업 전 shutter를 닫은 상태에서 타겟 표면의 산화피막 및 오염물질을 제거하고 plasma의 안정화를 위해 10~20분간 pre-sputtering을 행하였다. Target과 기판과는 6.5cm의 거리를 유지하도록 하였으며 Sputtering 압력을 5~8mtorr를 유지한 채 1~4시간 증착시켰다.

2.4. 고체전해질의 이온전도도 측정

전해질의 이온전도도를 측정하기 위해 유리기판위에 진공증착 장치로 Au를 약 200Å 증착한 후 그 위에 고체 전해질을 스퀘터링으로 형성시키고 다시 그위에 Au를 증착하여 이를 두전극으로 하여 여기에 백금선을 Ag paste를 이용, 부착하여 사용하면서 온도에 따른 임피던스변화를 관찰하기 위해 $25^\circ C$ 부터 $200^\circ C$ 까지 온도를 변화시키면서 그에 따른 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정은 Solatron HF Response Analyser (model 1255)를 이용하였다. 측정된 임피던스값과 시편의 두께 및 면적으로 부터 이온 전도도를 계산하였고 온도에 따른 이온전도도의 Arrhenius plot에서 이온전도도의 활성화에너지를 계산하였다.

2. 5. 전자 전도도 측정

박막고체전지의 전해질로 이용되기 위해서는 이온에 의한 전도도가 전자전도도에 비해 10^4 배 이상 되어야 고체전해질로서 사용할 수 있다. 이의 확인을 위해 전자전도도의 측정은 Wagner DC polarization법¹¹⁾을 사용하여 (-)Li | electrolyte | Au(+)¹²⁾의 Wagner cell을 제작한 후 DC potential을 1.8~3V 변화시키면서 전류를 측정하였다. 이때 전압인가와 전류측정에 사용된 장비는 HP4140B pA Meter/DC Voltage Source를 사용하였다. 전압을 인가한 후 정상 상태에 이르기 까지 기다리기 위해 15시간 유지한 후 전류측정을 시작하였다. 온도에 따른 변화를 관찰하기 위해 시편의 온도를 25~100°C로 변화시키고 각 온도에서 1시간동안 유지한 후 측정하였다.

2. 6. 기전력 측정

Prototype의 전지를 구성하기 위해 Au | Li | Li₂O-B₂O₃-SiO₂ | TiS₂ | Au(glass)와 같은 cell을 디자인 하였다. 기전력 측정 실험을 위해 Cathode 전극인 TiS₂층을 CVD공정 대신 예비실험적으로 스프터링법을 이용하였으며, 타겟은 고순도 TiS₂ powder를 직경 3inch인 금형에 넣고 프레스를 사용하여 약 2ton/cm²의 압력으로 두께 5~6mm의 디스크형태로 성형하여 사용하였다. 이때 TiS₂의 수화반응을 최소화 하기 위해 모든 작업은 Ar가스로 충전된 glove box내에서 행하였으며 약 1μm 두께로 증착하였다. 그 위에 다시 고체전해질로 Li₂O-B₂O₃-SiO₂층을 약 1μm의 두께로 증착하고 다시 리튬 금속을 thermal evaporation 장치를 사용하여 약 9000 Å의 두께로 증착하여 anode로 사용하였다. 최종 리튬의 산화를 막기 위해 current collector역할을 하는 Au를 약 600 Å의 두께로 곧바로 증착하였으며 제조된 prototype cell의 형태를 Fig. 2에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. TiS₂ 전극표면 및 단면 관찰

Fig. 3은 650°C의 온도에서 TiCl₄의 유속을 0.5 ml, H₂S의 유속을 2.5ml로 각기 일정하게 하였

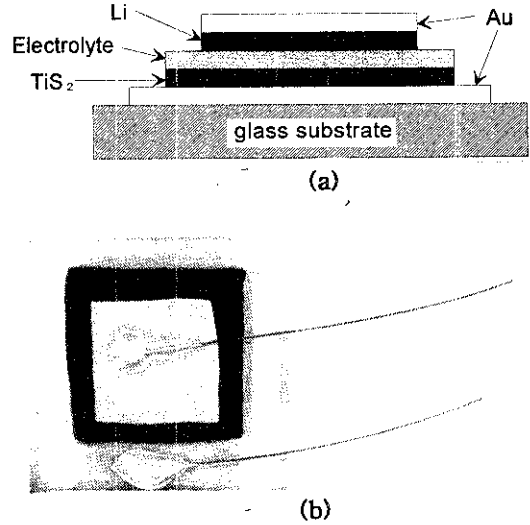


Fig. 2 A Schematic diagram of cell configuration (a) Cell design (b) Picture of Lithium thin film battery prototype cell

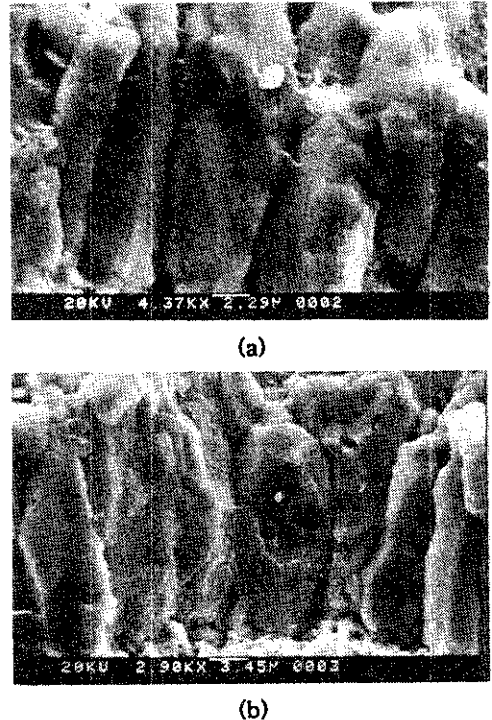


Fig. 3 SEM micrograph for the fractured surface of TiS₂ film :
 (a) H₂S ; 2.0ml / min, TiCl₄ ; 0.5ml / min, Temp. ; 500°C, Time ; 1hr
 (b) H₂S ; 2.0ml / min, TiCl₄ ; 0.5ml / min, Temp. ; 500°C, Time ; 1hr

을 때 얻은 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 이에 의하면 비교적 잘 발달된 주상정 조직을 보여주고 있으며 Fig. 4에서와 같이 c축이 기판에 평행하게 발달된 것을 잘 나타내주고 있다. c축이 기판에 평행하게 배열한 경우 Li⁺ 이온의 확산계수는 c축에 직각인 S-S 층사이의 확산계수가 가장 커서 10⁻⁸cm²/s의 값을 나타낸다고 알려져 있어 이 경우 가장 큰 전류밀도를 얻을 수 있다고 생각된다. Fig. 5는 650°C의 일정한 온도에서 TiCl₄/H₂S의 반응가스 몰비를 변화시켜 얻은 시편의 표면을 관찰한 결과로서 몰비의 값이 클수록 석출속도가 빠르게되어 표면이 거칠어짐을 알 수 있었고 소지금속에 평행하게 성장되어 다소 입자가 성장된 것을 Fig. 6의 SEM 사진에서도 확인되었다. Fig. 7은 TiCl₄의 흐르는 속도를 1.2ml, H₂S의 흐르는 속도를 2.8ml의 속도로 흘

려주며 반응로 가열 온도의 변화에 따라 얻어진 시편의 표면사진의 결과를 나타내고 있으며 분석

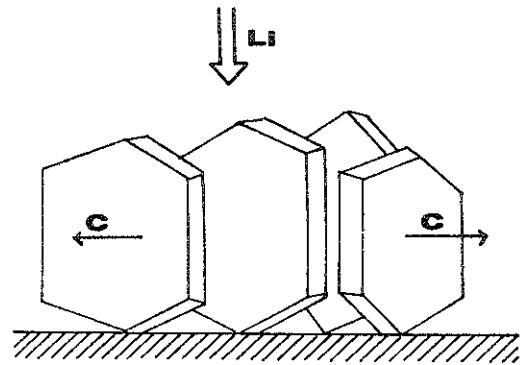


Fig. 4 A crystallographic view of a thin TiS₂ film : (LI : Li⁺ ion diffuse C : c axis of TiS₂ crystal)

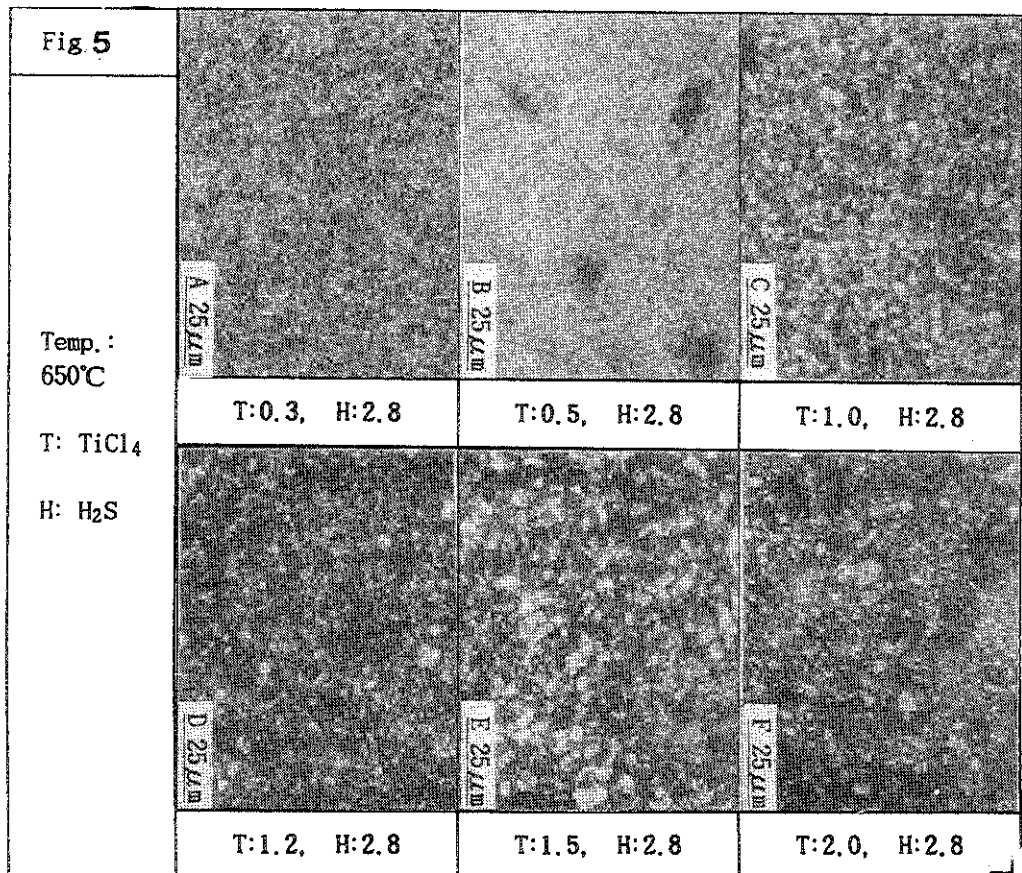


Fig. 5 Micrographs of TiS₂ films obtained at various TiCl₄/H₂S flow ratios with fixed heating temperature

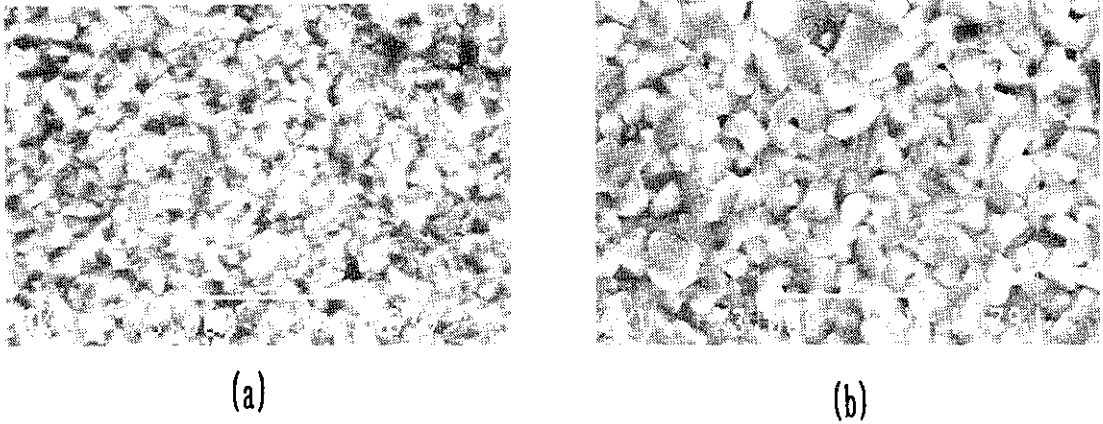


Fig. 6 SEM micrographs for the surface of TiS_2 films :
 (a) H_2S ; 2.0ml / min, $TiCl_4$; 0.5ml / min, Temp. ; 650°C, Time ; 1hr
 (b) H_2S ; 2.0ml / min, $TiCl_4$; 0.5ml / min, Temp. ; 650°C, Time ; 1hr

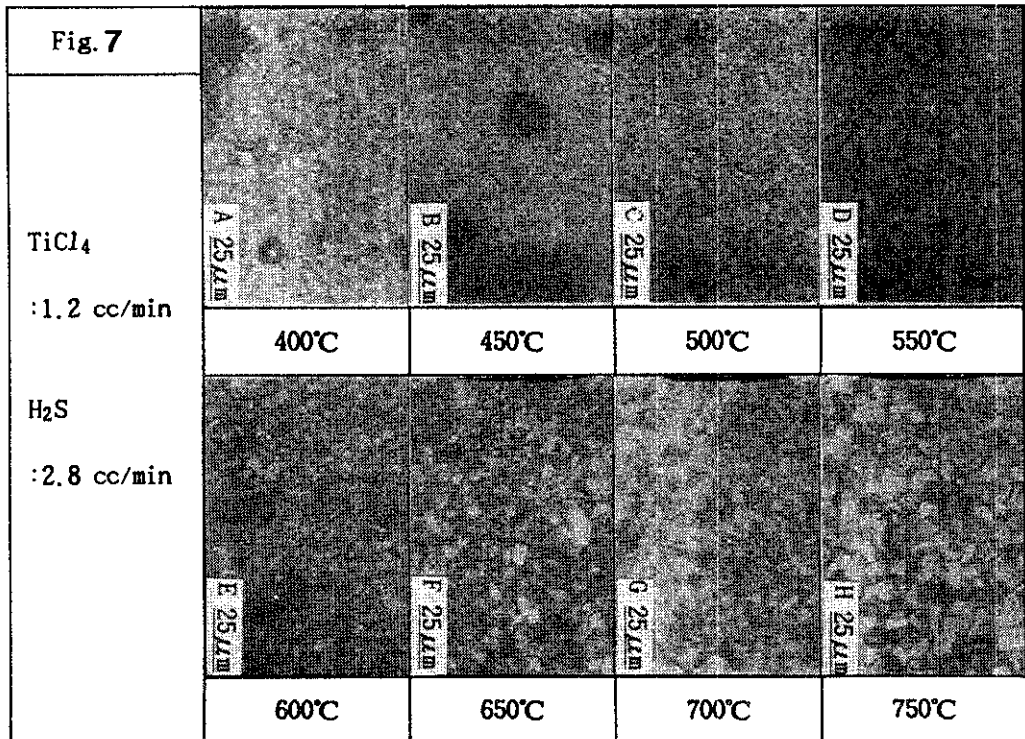


Fig. 7 Micrographs of TiS_2 films obtained at various temperature with fixed gas flow rate

결과 온도가 낮을수록 평탄한 표면을 얻기에 유리하며 750°C 이상에서는 거친 표면이 형성되는 것을 알 수 있었다.

3. 2. 박막 고체 전해질 제조

스파터링에 의한 고체 전해질 제조시 R. F. power와 증착시간에 따른 고체 전해질 박막 두께의 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 고체 전해질로 적합한 두께는 통상 1~2μm 정도임을 감안할 때 R. F. power를 5W/cm², 증착시간을 2시간으로 하는 것이 적당함을 알 수 있었다.

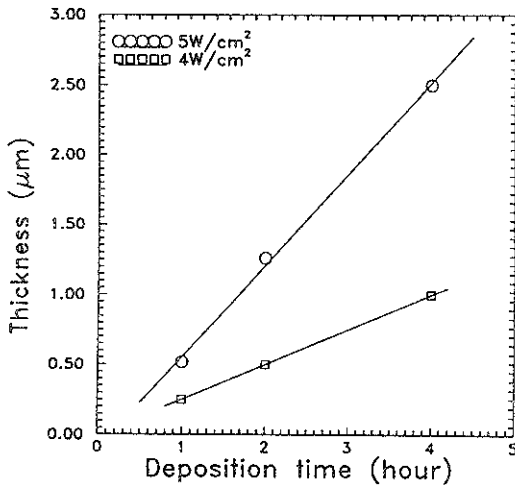


Fig. 8. Thickness of electrolyte formed by sputtering with deposition time at different RF power range

3. 3. 이온 전도 특성 분석

Fig. 9는 25°C에서 10~10⁵ Hz의 범위에서 3.3 × 10⁵ Ωcm 크기의 임피던스 측정결과를 나타내며 이로부터 이온 전도도는 3 × 10⁻⁷ Ω⁻¹cm⁻¹의 크기임을 알 수 있었다. 이 크기는 A. Levasseur에 의해 보고된 전도도(1 × 10⁻⁶ Ω⁻¹cm⁻¹)보다 약간 작게 나왔다. 이는 증착된 시편의 조성비의 변화에 기인된다고 판단되었다. Fig. 10은 측정된 임피던스값으로부터 작성된 Arrhenius plot를 나타내며 기울기로 부터 0.52eV의 활성화 에너지 값을 얻었다. 이로서 제작된 박막 고체 전해질은 박막 고체 전지에의 이용이 충분히 가능한 것으로 판단되었다.

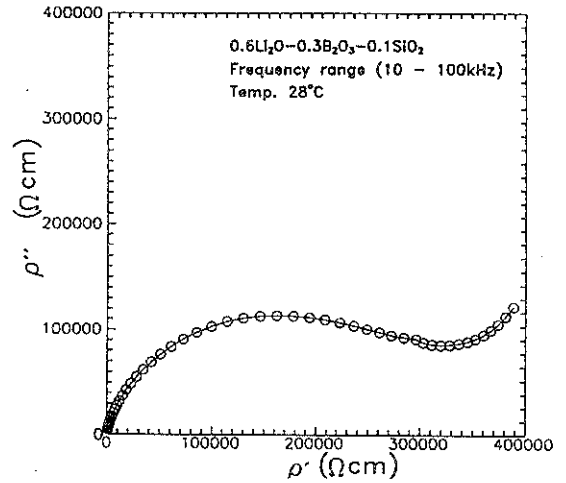


Fig. 9 Impedance values of 0.6Li₂O-0.3B₂O₃-0.1SiO₂ amorphous electrolyte film obtained at 28 °C in the frequency range of 10~10⁵Hz

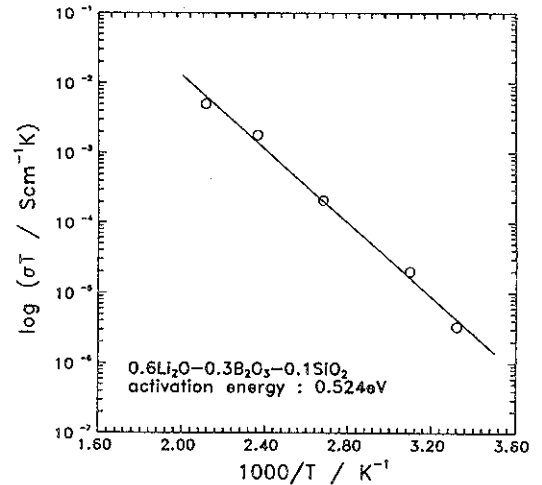


Fig. 10 Arrhenius plot of 0.6Li₂O-0.3B₂O₃-0.1SiO₂ amorphous electrolyte thin film for finding activation energy value

3. 4. 전자 전도도 특성

Wagner cell에 DC 전압을 인가하여 정상상태로 도달하면 이온전도도는 억제되고 전하의 이동은 대부분 전자에 의한 전도로 이루어진다. 25~100°C로 온도를 변화시키면서 행한 실험 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 여기서 일정 온도에서는 정상 상태에서 흐르는 전류는 인가하는 전압에 의존하지 않는 것을 알 수 있었으며 비교적 양호한 고

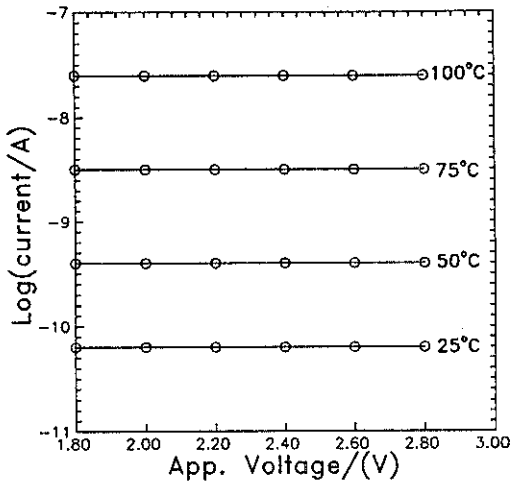


Fig. 11 Wagner's polarization curves obtained from applied voltage vs. measured current relationship during $0.6\text{Li}_2\text{O}-0.3\text{B}_2\text{O}_3-0.1\text{SiO}_2$ electrolyte deposition

체 전해질이라 판단되었다. 그 이유는 Wagner 식 $I \approx (RTA/LF)\sigma(e)$ 에서 (R은 기체상수, T는 온도, A는 cell의 단면적, L은 전해질의 두께, F는 Faraday 상수) 양호한 이온전도도의 고체 전해질인 경우 전자 전도도 $\sigma(e)$ 는 이온전도도보다 10^4 배 정도 작게 나타나야 함을 알 수 있는 데 비해 본 실험에서도 이와 비슷한 결과를 나타냈기 때문이다.

3. 5. 기전력 측정

제조된 prototype cell의 개방전압(OCV)은 2.32V의 값을 나타냈으며 이는 Levasseur⁵⁾에 의해 제조된 리튬 고체전지보다 0.45V정도 작게 나왔다. 그 이유로는 충분한 두께를 얻기 위해 TiS_2 전극층을 $3\text{W}/\text{cm}^2$ 에서 증착하였는데 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 로 증착된 시편에 비해 adhesion이 좋지 않고 다소 porous한 상태로 증착된 것과 전해질내의 결합의 존재에 기인하여 개방전압이 낮게 나타난 것으로 판단되었다.

4. 결 론

CVD에 의해 TiS_2 전극제조와 RF스파터링 장치를 이용, 상온에서 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 비정질 고체

전해질을 증착하여 개방전압의 측정 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CVD에 의해 형성된 TiS_2 전극 박막층은 비교적 잘 발달된 주상정 조직을 나타냈으며 c축이 기판에 평행하게 발달되어 가장 큰 전류밀도를 얻을 수 있다고 판단되었다.

2. TiS_2 전극 박막층의 표면을 SEM에 의해 관찰한 결과 물비의 값이 클수록 석출속도가 빠르게 되어 소지금속에 평행하게 성장되어 입자가 성장된 것을 나타냈다. CVD 처리 온도는 600°C 부근이 평탄한 표면을 얻기에 적당하였으며 750°C 이상에서는 거친 표면이 형성되는 것을 알수 있었다.

3. $10 \sim 10^5\text{Hz}$ 의 범위에서 임피던스를 측정한 결과 25°C 에서 이온 전도도는 $3 \times 10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 크기를 나타냈다.

4. 주어진 각 온도에서 정상상태에 이르면 정전압의 인가에 따른 전류의 세기는 인가한 전압에 관계없이 극히 낮은 값을 갖으며 그 크기가 일정한 것을 알 수 있었다. 이로서 전자전도도가 작아 비교적 양호한 고체전해질임을 알 수 있었다.

5. 제조된 prototype cell의 개방전압(OCV)은 2.32V의 약간 작은값을 나타냈으며 그 이유로는 adhesion의 불량과 porous한 상태의 cathode층과 전해질내의 결합에 기인하는 것으로 판단되었다.

5. 참 고 문 헌

1. J.R. Owen : Power Sources, 8(1981)77
2. K. Miyauchi, T. Kudo : Solid State Ionics, 9/10(1983)1465
3. K. Kanehori : ibid, 9/10(1983)1445
4. M. Wakihara and T. Uchida : Batteries & Solar Cells, 7(1988)288
5. A. Levasseur, M. Kbal, P. Hagenmulla, G. Couturier and Y. Danto : Solid State Ionics, 9/10/439(1983)
6. C. Wagner, Int. Comm. Electrochem. Thermodynamics & Kinetics, Proc. 7th Meeting (1955)