

스퍼터링으로 증착한 바나듐 텅스텐 산화물 박막의 전기화학적 거동

박영신, 이병일, 주승기

서울대학교 재료공학부

Electrochemical Behavior of Vanadium Tungsten Oxide
Thin Films Deposited by Sputtering

Y. S. Park, B. I. Lee and S. K. Joo

Division of MS & E, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

Abstract

Vanadium tungsten oxide thin films were formed by RF magnetron sputtering and the effects of tungsten addition on the crystallinity and on the electrochemical behavior were investigated. X-ray analysis revealed that amorphized films could be obtained by tungsten addition. In order to investigate the electrochemical behavior of the vanadium tungsten oxide films, electrochemical insertion and extraction of lithium were carried out in 1M LiClO₄-PC-DME electrolyte using lithium metal as a counter electrode. When the tungsten was added to the V₂O₅ films, cycling reversibility was considerably improved. Electrochemical test showed the cell capacity of about 70 μAh/cm²-μm when the amount of additive tungsten reached 30 atomic percent. No appreciable degradation of the cell capacity could be observed after hundred cycles of insertion and extraction of Li.

1. 서 론

최근 반도체 산업의 눈부신 발전과 집적도 향상으로 전자 소자들이 소형화됨에 따라 요구되는 전류와 전력의 수준이 크게 낮아졌으며 앞으로도 계속 낮아질 전망이다. 이에 따라 박막 가공 기술을 이용한 고상 형태의 미세 박막 전지를 제작하여 소형화된 전자 소자의 자체 동력원으로 이용하려는 노력과 관심이 고조되고 있다. 박막 가공 기술을 이용하여 전지를 제작할 경우 액상 성분을 포함하는 전지가 갖는 일반적인 단점(전해액 누출, 높은 자가 방전을, 가스 발생에 의한 내압 증가 등)을

극복할 수 있다는 점¹⁾ 이외에도 다양한 크기와 모양의 전지 설계가 가능하고 무엇보다도 극소형의 전지 제작이 가능하다는 이점이 있다. 따라서 집적 회로와 동력원을 하나의 칩이나 기판 위에 집적함으로써 전력 공급 선에 수반되는 노이즈를 제거하는 일²⁾, 여러 개의 단위 전지를 직렬 또는 병렬로 연결한 형태의 다중 셀(multicell)을 구성함으로써 전류나 전압을 용이하게 증폭시키는 일, 마이크로 센서, 마이크로 액츄에이터 등과 결합시켜 극소형 의료 기기를 제작하는 일 등 그 응용 가능성이 매우 크다.

이러한 요구에 대응하여 원자량이 작고 낮은 표

준 환원 전위를 갖는 리튬을 음극 물질로 사용하는 고에너지 밀도의 리튬 박막 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬 박막 전지는 리튬을 음극 물질로, 리튬 이온 전도성 물질을 전해질로, 그리고 천이 금속의 황화물이나 산화물들을 양극 물질로 사용하는데 리튬 전지의 에너지 밀도와 방전 속도, 재충전 능력 등은 주로 양극 재료에 의해 결정되므로 고에너지 밀도로 오랜 시간 사용하기 위해서는 적절한 양극 재료의 개발이 중요하다. 한편 박막 전지는 벌크 형태의 전지보다 방전 용량이 작고, 전원 공급의 대상과 함께 집적된다는 점에서 우수한 재충전 능력(가역성)이 특히 중요하다.

이에 따라 TiS_2 ³⁾, MoS_3 ⁴⁾ 등 천이 금속의 황화물이나 $LiMn_2O_4$ ⁵⁾, V_2O_5 ⁶⁾, $LiNiO_2$ ⁷⁾, $LiCoO_2$ ⁸⁾ 등의 산화물 계에 대한 연구가 진행되고 있다. 황화물 계의 경우 TiS_2 , MoS_3 등이 우수한 가역성을 보이는 것으로 알려졌으나^{3, 4)}, 이런 화합물들은 1.5~2.0V의 전위로 기존의 비수용성 일차 전지와 비교해서 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다. 이에 비해 산화물 계의 경우 황화물 계에 비해 전지 전압과 에너지 밀도가 높고, 취급이 용이하다는 점에서 연구의 주종을 이루고 있다. V_2O_5 는 전지의 에너지 밀도가 크고 리튬의 삽입(intercalations)과 확산이 용이하다는 점⁹⁾ 때문에 광범위하게 연구가 진행되고 있다. 그러나, V_2O_5 는 리튬의 삽입량이 많아질 때 비가역적인 구조 변화가 진행되어 전지의 가역성에 심각한 문제가 발생하므로 이차 전지의 응용에 제한을 갖는다¹⁰⁾. 2.0V(vs. Li)이하에서 나타나는 비가역적인 구조 변화는 P_2O_5 ¹¹⁾, TeO_2 ¹²⁾, Fe_2O_3 ¹³⁾ 등의 network former를 첨가하여 비정질의 박막을 얻음으로써 상당 부분 완화할 수 있다고 보고되었다. 이러한 첨가물들은 V_2O_5 의 미세 구조를 변화시키게 되어 리튬의 deep intercalations에 따른 비가역성을 현저하게 줄일 수 있다. 따라서 벌크 형태나 박막 형태로 비정질막을 얻기 위하여 최근에 많은 연구자들이 관심을 집중하고 있다.

본 연구에서는 V_2O_5 에 텅스텐을 첨가하여 박막

을 비정질화하여 비가역적인 구조 변화를 억제함으로써 전지의 재충전 능력(가역성)을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

바나듐 텅스텐 산화물 박막은 V_2O_5 타겟 위에 텅스텐을 칩 형태로 올린 후 RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 제작되었다. 증착시 잔류 기체의 영향을 최소화하기 위해 유확산 펌프로 초기 진공을 약 10^{-6} Torr 이하까지 배기한 후 약 10 mTorr의 Ar/O_2 혼합 기체 분위기, RF 전력 100W에서 시편을 제작하였다. V_2O_5 타겟은 직경 2인치, 두께 4mm의 원판 형태로 고상 소결법에 의해 제작하였다. V_2O_5 분말을 몰타르에서 아주 미세하게 분쇄하고 700 kg/cm²의 압력으로 가압 성형한 후 소결로에서 625℃의 온도에서 5시간 열처리한 후 상온까지 로냉하였다.

바나듐 텅스텐 산화물 박막은 $M(M=Au, Pt)/Ti/SiO_2(5000 \text{ \AA})/Si$ 구조의 기판에 약 2000 Å의 두께로 증착하였다. Ti은 Au, Pt와의 접촉성을 향상시키기 위하여 약 100 Å 두께로 증착하였으며, 그 위에 1000 Å의 Au와 Pt를 증착하였다. $Au/Ti/SiO_2/Si$ 구조는 산화물 박막의 전기화학적 특성을 측정하는데 사용되었으며, $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 구조의 기판은 XRD와 EDS 분석에 이용되었다. 첨가된 텅스텐의 양은 V_2O_5 타겟 위에 놓은 텅스텐 칩의 개수로 조절하였으며, 증착된 박막의 두께는 α -step으로 측정하였다.

전극 물질의 구조를 분석하기 위하여 X-ray 회절 분석($CuK\alpha$ radiation)을 하였으며, EDS로 V와 W의 비를 측정하였다. X-ray 회절 분석은 Rigaku사의 X-ray로 10kW의 전력에서 측정하였다. 리튬 주입 전후의 V-O, W-O 결합 길이의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. FT-IR 분석은 Bomem DA8 장비를 이용하여 분해능 1cm⁻¹로 400~4000cm⁻¹ 영역에서 투과 스펙트럼을 측정하였다.

바나듐 텅스텐 산화물 박막의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 리튬 메탈을 음극 물질로, 1M LiClO₄-PC-DME(propylene carbonate plus 1,2 dimethoxyethane, 50/50 by volume)를 전해질로 사용한 시험 전지를 구성하여 정전류 충·방전 시험을 행하였다. 전류는 50~100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 조절하였으며, 모든 측정은 Ar 분위기의 glove box내에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 텅스텐 첨가에 따른 박막의 결정성의 변화를 XRD로 분석한 것이다. 순수한 V₂O₅ 박막을 증착할 경우에는 벌크 형태에서 보고된 것과 같은(JCPDS 9-387)결정질의 구조를 갖는 것으로 나타났다. 한편 이 실험에서 증착된 박막의 경우에 (001)방향으로의 회절 강도가 매우 크게 나타났는데, 이것은 순수한 V₂O₅를 증착했을 때 c축으로의 우선 배향성이 있는 것으로 고찰된다. 여기에 약 14a/o의 텅스텐이 첨가되면서 (001)방향으로의 우선 배향이 크게 감소하며 피크의 위치는 더 높은 각도(2 θ)에서 관찰되었는데, 이러한 현상은 W⁶⁺이온의 강한 octahedral coordination 경향으로

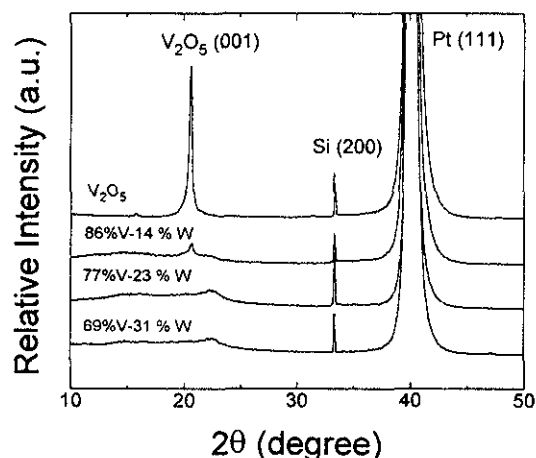


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of vanadium tungsten oxide films with addition of tungsten.

인해 c축 방향으로의 V-O 결합 길이의 감소와 관련이 있는 것으로 보인다. 대략 23a/o 이상의 텅스텐이 첨가되면서 비정질 형태의 막에서 관찰되는 broad한 피크가 관찰되었다. 위에서 살펴본 바와 같이 V₂O₅ 격자 내에 텅스텐이 유입되면서 박막은 텅스텐의 첨가량에 따라 점차로 비정질화 되는 경향이 나타났다.

Fig. 2는 텅스텐 첨가량에 따른 첫번째 방전 곡선을 비교한 것이다. 약 14a/o 정도의 텅스텐이 첨가될 때까지는 순수한 V₂O₅와 유사한 방전 곡선을 나타내나, 23a/o이상의 텅스텐이 첨가되면 비정질 형태의 완전한 곡선을 보인다. 70a/o이상의 텅스텐이 첨가되면 방전 곡선의 형태는 WO₃에 가까워진다. 텅스텐이 첨가될 경우에 첫번째 방전 곡선에서 3.3V 부근에서의 plateau가 관찰되었다. 초기에 관찰되는 3.3V 부근에서의 plateau는 텅스텐 첨가량이 증가할수록 낮은 voltage 쪽으로 이동하여 대략 70a/o 정도의 텅스텐이 첨가되면 보이지 않는다. 첫번째 방전 곡선에서의 이와 같은 양상은 V⁵⁺이온의 V⁴⁺이온으로의 환원과 관련된 것으로서, 첨가된 W양이 증가할수록 박막 내의 V⁴⁺이온의 양이 증가하여 전압이 낮아지게 된다. 이 plateau가 나타난 후의 구간에서는 전압의 감소가 하

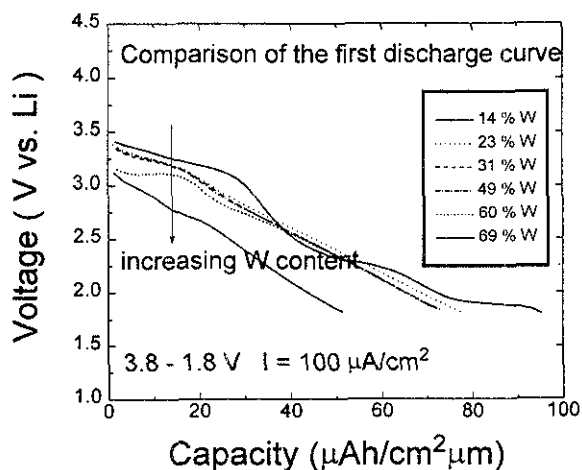


Fig. 2. The first discharge curves of the vanadium tungsten oxide films.

나의 곡선 형태로 나타나게 되는데, 이것은 텅스텐의 첨가로 c축으로의 V-O 결합 길이가 감소하여 layer간의 결합력이 증가하기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 3은 텅스텐 첨가량을 달리한 막들의 cycling 회수에 따른 방전 곡선 특성을 나타낸 것이다. 각각을 비교하기 위하여 첫번째, 두번째와 백번째의 방전 곡선을 나타내었다. 순수한 V_2O_5 의 경우에 그림(a)에서와 같이 초기에 네곳의 plateau가 관찰된다. 각각의 plateau는 새로운 상의 형성을 의미한다. V_2O_5 는 하나의 V 원자 주위에 여섯개의 O 원자가 결합하고 있으며, 다섯개의 V-O 결합에 비해 다른 하나의 결합 길이가 상대적으로 더 길기 때문에 주로 이 V-O 결합을 끊으면서 리튬이 주입되는 것으로 알려졌다¹⁴⁾. 대략 2F/mole 이상의 리튬이 주입될 때 가장 긴 V-O 결합(2.78Å)이 끊어지며 비가역적인 구조 변화가 진행된다. 따라서 V_2O_5 는 (a)에서 보듯이 충·방전 회수를 거듭할수록 심각한 용량의 저하가 일어난다. (b)는 14a/o의 텅스텐이 첨가된 경우이다. 이 경우에도 여전히 V_2O_5 와 유사한 방전 곡선이 얻어지며, 반복적인 충·방전시에 방전 용량의 저하가 관찰된다. 그러나, 첨가된 텅스텐의 영향으로 박막의 가역성은 V_2O_5 에 비해 향상되었다. 23a/o 이상의 텅스텐이 첨가되면 첫번째 방전에서부터 비정질 형태의 박에서 관찰되는 완만한 곡선을 보인다. V_2O_5 박막 내에 약 30~50a/o의 텅스텐이 유입될 경우 박막은 매우 우수한 가역성을 보인다. 이 경우 초기에는 비정질 형태의 방전 곡선이 관찰되며, 두번째 방전 이후로는 방전 곡선의 형태가 변하지 않았다. 그림 (c)에서 보듯이 23a/o의 텅스텐이 첨가된 경우 수십 cycle 이후 방전 곡선의 형태가 변화하며 방전 용량의 증가가 관찰된다. 이러한 현상의 원인은 밝혀지지 않았으며, 이에 대한 연구가 진행중이다.

한편, Fig. 3에서 보듯이 모든 형태의 박막에서 첫번째와 두번째 방전 곡선의 형태에 차이가 존재한다. 이것은 초기 방전시에 격자 내로 유입된 리튬이 이후의 충전 과정에서 다 빠져 나오지 못하고

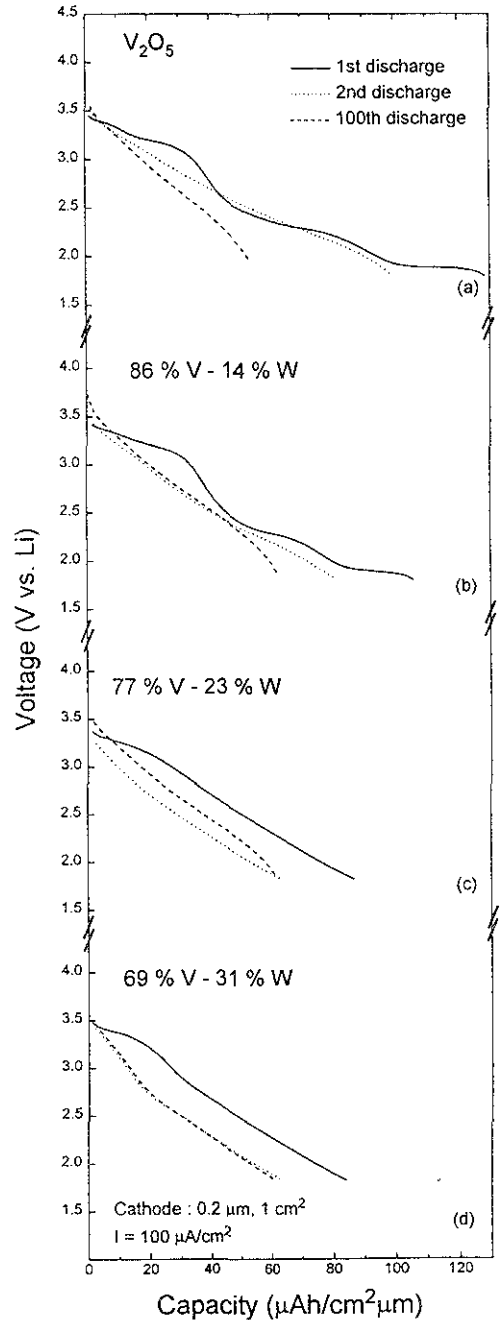


Fig. 3. Discharge curves of the vanadium tungsten oxide films with various tungsten contents. (a) V_2O_5 film (b) 86% V-14% W oxide (c) 77% V-23% W oxide (d) 69% V-31% W oxide

격자 내에 비가역적으로 존재하게 됨으로써 비롯된다. 초기에 비가역적으로 존재하는 리튬은 anodic potential 4.0V(vs. Li)의 정전압에서도 다 빠져 나오지 않는다. Sakurai 등은 비가역적으로 격자 내에 존재하는 리튬 이온이 미세 구조를 변화시키는 network modifier로 작용할 수 있다고 보고하였는데¹⁵⁾, 이 경우에도 초기에 박막 내로 유입된 리튬이 다 빠져나오지 못하고 격자 내에 자리잡음으로써 박막의 미세 구조에서의 변화가 일어난 것으로 보인다.

Fig. 4는 증착된 박막의 가역성을 알아보기 위하여 3.8~1.8V 구간에서 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 100회 이상 cycling한 것이다. 여기서 가역성을 나타내는 척도를 C_{100}/C_2 (C_i : i번째 cycle에서의 방전 용량)로 나타내었다. 순수한 V_2O_5 의 경우에는 약 90회 cycle 이후에 초기 용량의 절반 이하로 감소하였다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 반복적인 리튬의 주입시에 가장 긴 V-O 결합이 끊어지면서 비가역적인 구조 변화가 진행되는 데서 비롯된다. 30a/o 이상의 텅스텐이 첨가되면서 박막의 가역성은 V_2O_5 에 비해 매우 향상되었다. 이와 같이 텅스텐이 유입되면서 박막의 가역성이 향상되는 것은 텅스텐의 첨가로 박막이 비정질화되고 미세 구조상에서 V-O의 결합 길이가 V_2O_5 에 비해 상대적으로 균일해지기 때문으로 생각된다.

텅스텐이 첨가되면서 가역성이 증가한 원인을 알아보기 위하여 Fig. 5에 리튬 주입 전후의 FT-IR spectra를 비교하였다. 순수한 V_2O_5 의 경우에는 (a)에서 보듯이 리튬 주입 후에 긴 V-O 결합에 해당하는 피크가 관찰되지 않는다. 그러나, 50a/o의 텅스텐이 첨가된 경우 (b)에서 보는 바와 같이 리튬 주입 전후에도 890cm^{-1} 에 해당하는 피크가 820cm^{-1} 로 이동했을 뿐 V-O의 결합이 유지되고 있다. 이것은 주입된 리튬으로 인해 c축으로의 격자 팽창만 이루어졌음을 의미한다. 즉, 텅스텐이 첨가된 경우에는 리튬 주입 전후에 구조적 안정성을 유지할 수 있으며, 이러한 이유로 인해 전지의 가역성이 향상됐음을 알 수 있다.

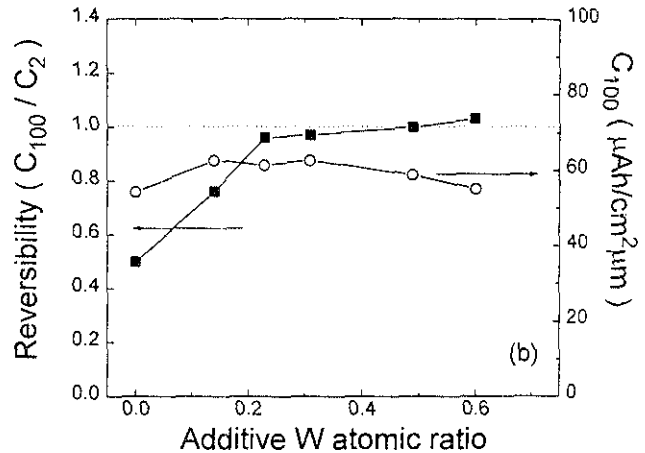
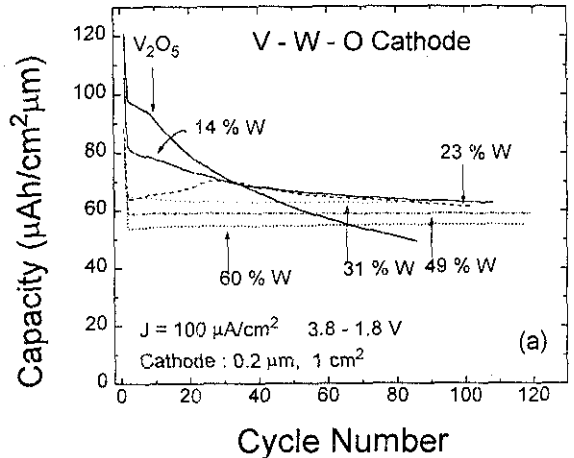


Fig. 4. (a) Changes in the discharge capacity upon cycling.

(b) Effect of tungsten addition on reversibility upon cycling.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링에 의하여 바나듐 텅스텐 산화물 박막을 제작하였으며, 바나듐 산화물에 텅스텐을 첨가하여 비정질의 박막을 얻을 수 있었다. 텅스텐 첨가로 인해 전지의 초기 용량은 순수한 V_2O_5 에 비해 감소하였으나, 전지의 가역성은

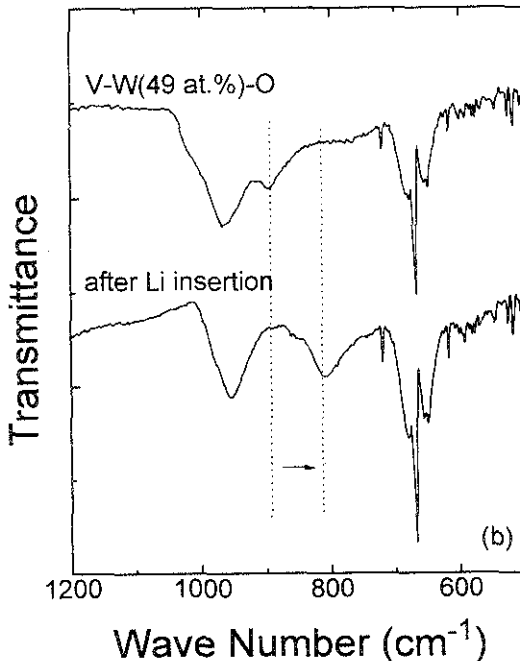
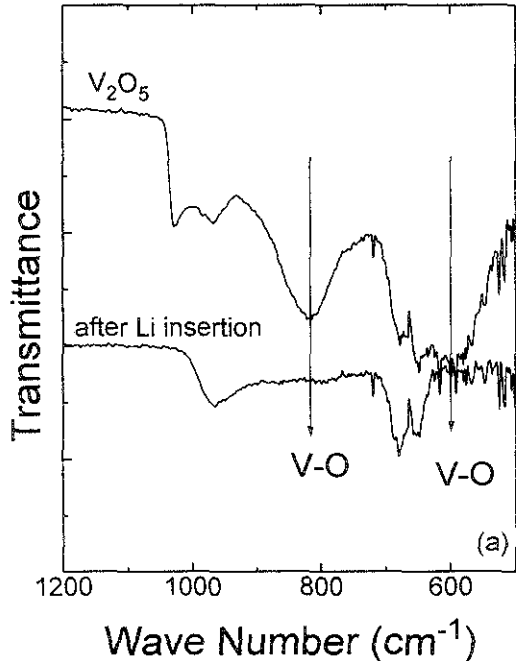


Fig. 5. Comparison of the FT-IR spectra before and after the lithium insertion.

(a) V_2O_5 film (b) 51% V-49% Woxide

매우 향상되었다. 순수한 V_2O_5 의 경우 90회 방전 이후 두번째 방전 용량의 절반 정도로 감소($98 \rightarrow 50 \mu Ah/cm^2 \mu m$) 하였으나, 30a/o의 텅스텐이 첨가된 경우에는 두번째 방전 이후 가역성을 유지($68 \rightarrow 66 \mu Ah/cm^2 \mu m$)하였다. 30~50a/o 범위의 텅스텐이 첨가된 경우 두번째 방전 이후로는 전지 용량의 저하가 관찰되지 않고 100회 이상 가역성을 유지하였다.

후 기

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu and S. D. Jones, *Solid State Technology*, 59(1993)
2. K. West, B. Zachau-Christiansen and S. V. Skaarup, *Solid State Ionics*, 57, 41(1992)
3. M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 315(1976)
4. A. J. Jacobson, R. R. Chianelli, S. M. Rich and M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1437(1979)
5. K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3296(1994)
6. K. M. Abraham, *J. Power Sources*, 7, 1 (1981)
7. T. Ohzuku, H. Konori, M. Nagayama, K. Sawai and T. Harai, *Chemistry Express*, 6, 161(1991)
8. E. Plichta, M. Salomon, S. Slane, M. Uchiyama, D. Chua, W. B. Ebner and H. W. Lin, *J. Power Sources*, 21, 25(1987)
9. Johann Desilvestro and Otto Haas, *J.*

- Electrochem. Soc., 137, 5C(1990)
10. D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Acta*, 37, 2755(1992)
 11. Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 512(1985)
 12. Toshiro Hirai, Shigeto Okada and Jun-ichi Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3163 (1989)
 13. Nobuya Machida, Reiko Fuchida and Tsutomu Minami, *Solid State Ionics*, 37, 299 (1990)
 14. Carolyn Rubin Aita and Mei Lee Kao, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2174 (1987)
 15. Yoji Sakurai and Jun-ichi Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 791(1988)