

Ex-situ 스퍼터링법에 의한 V₂O₅ 전 고상 박막전지의 전기화학적 특성

임영창* · 남상철* · 전은정** · 윤영수** · 조원일† · 조병원 · 전해수* · 윤경석

한국과학기술연구원 전지 · 연료전지연구센터, *고려대학교 화학공학과

**한국과학기술연구원 박막기술연구센터

(1999년 12월 3일 접수 : 2000년 1월 20일 채택)

Electrochemical Characteristics of V₂O₅ based All Solid State Thin Film Microbattery by Ex-situ Sputtering Method

Y.C. Lim*, S.C. Nam*, E.J. Jeon**, Y.S. Yoon**, W.I. Cho†, B.W. Cho, H.S. Chun* and K.S. Yun

Battery and Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

*Dept. of Chemical Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea

**Thin Film Technology Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

(Received December 3, 1999 : Accepted January 20, 2000)

초 록

상온에서 DC-magnetron sputtering으로 증착한 비정질의 V₂O₅ 박막을 양극물질로 하여 V₂O₅/LIPON/Li으로 구성된 박막형 리튬이차전지를 제작하였다. V₂O₅의 양극특성은 액체전해질을 이용한 half cell 구조에서 평가하였으며, Ar/O₂ 분압비의 변화에 따라 제작된 V₂O₅ 양극은 분압비 80/20에서 가장 좋은 특성을 보였다. 자체 제작한 Li₃PO₄ 타겟을 사용하여 RF-sputtering으로 순수한 질소 분위기 하에서 양극 위에 고체전해질 LIPON 박막을 형성하였으며, 1.2~4.0 V vs. Li 구간에서 리튬에 대해 반응성이 없는 안정한 환원물임을 확인하였다. 음극으로 쓰인 약 2 μm 두께의 금속리튬박막은 진공 열 증착법으로 제조하였으며, V₂O₅/LIPON/Li의 박막형 리튬이차전지는 1.2~3.5 V 구간에서 초기에 약 150 μA/cm²-μm의 높은 방전용량을 나타내었다.

Abstract : Amorphous V₂O₅ cathode thin films were prepared by DC-magnetron sputtering at room temperature and the thin film rechargeable lithium batteries were fabricated with the configuration of V₂O₅/LIPON/Li using sequential ex-situ thin film deposition techniques. The electrochemical characteristics of V₂O₅ cathode materials prepared at 80/20 of Ar/O₂ ratio showed high capacity and cycling behaviors by half cell test. LIPON solid electrolytes films were prepared by RF-magnetron sputtering using the self-made Li₃PO₄ target in pure N₂ atmosphere, and it was very stable for lithium contact in the range of 1.2~4.0 V vs. Li. Metallic lithium were deposited on LIPON electrolyte by thermal evaporation method in dry room. Vanadium oxide based full cell system showed the initial discharge capacity of 150 μA/cm²-μm in the range of 1.2~3.5 V.

Key words : Amorphous V₂O₅ cathode, LIPON, Ex-situ sputtering, Lithium batteries, Microbatteries

1. 서 론

전자산업의 비약적인 발전과 집적도 향상으로 다양한 분야에서 사용되는 전자기기들이 소형화됨에 따라, 이를 구동하기 위한 초소형 전지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구에 부합하여 박막기술을 이용한 박막전지를 초소형화된 전자소자에 on-chip화 하려는 목적으로 전 고상의 박막형 리튬이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이것은 마이크로센서, 각종 스마트카드, MEMS(micro-electromechanical systems), 의료용 진단 및 수술용 마이크로 로봇의 동력원으로서의 응용이 가능

하고, 열적, 기계적 안전성이 우수할 뿐만 아니라 원하는 크기 및 모양으로의 제작이 가능하다는 장점으로 인하여, 그 응용폭이 점진적으로 확대되고 있는 추세이다. 초기의 박막형 이차전지는 Kanehori 등에 의해 TiS₂ 양극과 리튬금속을 음극으로 한 전 고상 전지의 제작을 시작으로,¹⁾ 최근에는 황화물계 양극에 비해 보다 높은 전위를 가지는 LiMn₂O₄, LiCoO₂, V₂O₅ 등의 산화물계 양극으로 이동하는 추세에 있다. 특히, 고 에너지밀도, 고용량, 넓은 전위영역 및 우수한 가역성을 가지고 있는 바나듐 산화물이 양극물질로 각광받고 있는데, 이는 전지 제조의 공정상 다른 산화물계 양극제에 필요한 700°C 이상의 고온 열처리 과정을 거치지 않기 때문에, 회로에 손상을 주지 않아 그 적용이 매우 쉽다는 커다란 장점을 가지고 있다.²⁾ 여러 가지 바

†E-mail: wonic@kistmail.kist.re.kr

나뭇산화물 중 V_2O_5 는 가장 안정한 화합물을 이루고 있는데, 비정질의 경우 결정상보다 더 많은 양의 리튬을 삽입할 수 있는 것으로 알려져 있으며,^{3,6)} 벌크형태나 박막형태의 비정질 V_2O_5 양극물질에 대한 연구와 관심이 고조되고 있다. Bates 등은 RF-magnetron sputtering에 의한 LIPON 고체 전해질을 개발하였으며, 상온에서 3.3×10^{-6} S/cm의 빠른 리튬 이온전도도, 5.5 V의 전기화학적 안정구간, 전극계면과의 우수한 안정성등을 보고하였다.⁷⁻¹¹⁾

본 연구에서는 리튬의 삽입량이 많아질 때 일어나는 V_2O_5 의 비가역적인 구조변화¹²⁾를 억제하고, 리튬 삽입용량을 증대하기 위하여 양극물질로서 비정질의 V_2O_5 박막을 상온에서 DC-sputtering으로 제조하여 최적 증착조건을 확립하였고, *ex-situ* LIPON 고체전해질박막을 자체 제작한 타겟을 이용하여, 300 W 이상의 높은 파워에서 빠른 증착속도의 형성이 가능하도록 하여 공정상 경제적인 측면을 도모하였으며, 리튬금속을 음극으로 하는 박막형 리튬이차전지를 개발함과 동시에, 이를 대체하기 위한 음극물질의 연구를 동시에 수행하고 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 따라서, 본 연구를 통하여 이에 대한 전기화학적 고찰 및 그 특성에 대해 언급하고자 한다.

2. 실험

2.1. V_2O_5 박막의 제작

양극물질인 비정질 V_2O_5 박막은 DC-magnetron sputtering을 이용하여 전류 집전체로 스테인레스 스틸이 6000 Å 두께로 코팅된 코닝 유리위에 증착하였으며, 타겟으로는 4", 순도 99.7% 이상의 바나듐 금속(Pure Tech.)을 사용하였다. 증착전 초기진공도는 6×10^{-6} torr 이하로 하여 MFC를 통하여 총 14 sccm의 공정가스를 유입시키고 공정압력을 8×10^{-3} torr로 유지하였다. 공정 가스로는 산소와 아르곤의 혼합가스를 사용하였고 산소 혼합비율을 10%, 20%, 30%, 40%, 50%로 달리하여 각각의 V_2O_5 박막을 형성하였으며, 이때 인가된 전력은 150 W였다. 산소 분압에 따른 V_2O_5 의 특성 평가는 half cell을 구성하여 1 M의 $LiPF_6$ 가 함유된 EC:DMC(1:1, Merck)을 액체전해질로 사용하였으며, 리튬금속(Cyprus)을 음극과 기준전극으로 사용하였다. V_2O_5 박막의 표면미세구조 및 두께와 결정성을 판별하기 위해서 Scanning Electron Microscopy(SEM, Hitachi S-4100) 및 X-ray diffraction(XRD, Rigaku) 분석을 행하였으며, 박막 내의 깊이 방향에 따른 성분분석은 Auger Electron Spectroscopy(AES, Perkin-Elmer PHI-670)를 사용하였다.

2.2. 고체전해질의 제작

사용된 Lithium phosphorous oxynitride(LIPON) 고체전해질은 자체 제작한 4"의 Li_3PO_4 타겟을 사용하여 순도 99.9999% 이상의 질소 분위기하에서 RF-magnetron sputtering에 의해 V_2O_5 양극위에 순차적으로 증착하였다. 인가된 RF전력은 300 W, 증착중 진공도는 8×10^{-3} torr로 유지하였고, 이때 증착속도는 50 Å/min였다. 제작된 LIPON 박막은 Inductively Coupled Plasma(ICP, Thermojarrel ASH, Polyscan 61E)와 Rutherford Backscattering Spectrum(RBS, NEC 6SDH2)을 통해 Li/P 및 P, O, N의 정량분석을 수행하였다. LIPON의 안정성은 SS/LIPON/Li구조의 셀에서 Potentio/Galvanostat(M263A EG&G PAR)을 사용하여 측정하였으며, 동일 구조의 셀에서 교류임피던스 분석(IM6, Zahner)을 이용하여 상온에서의 LIPON의 이온 전도도를 구하였다.

2.3. 박막전지의 제작

순차적인 증착에 의해 V_2O_5 /LIPON/Li으로 구성된 리튬 박막 이차전지를 제작하였다. 두께 약 2 μ m의 리튬음극은 리튬 foil을 증착원으로 하여 진공 열 증착법으로 제작하였으며, 제작된 박막전지는 진공패키지를 하여 외부환경에서도 유용하게 하였다. 충방전 장치(WBCS3000)를 이용하여 cut-off 전위 1.2~3.6 V vs. Li, 전류밀도 15.6 μ A/cm²에서 충방전 시험을 하였다. 리튬의 증착과 전지의 제작은 이슬점 -65°C 이하의 dry room에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. V_2O_5 박막의 구조 및 표면 특성

Fig. 1은 산소 분압에 따라 증착된 바나듐 산화물 박막의 X-선 회절분석 결과로서, 본 연구에서 제조된 V_2O_5 박막은 공정 가스로 도입된 Ar/O₂의 분압비에 관계없이 모두 비정질 구조를 갖는 것으로 나타났다. 44°에서 보이는 결정성 피크는 전류 집전체인 스테인레스 스틸에 의한 것으로 X-선 회절분석시, 시편의 분석영역에 스테인레스 스틸이 노출될 수 있는 결점부위에 의한 것이며, 이와 같이 산소분율 변화에 따라 모두 비정질 구조가 나타나는 것은 상온에서 증착함으로써 결정화가 이루어지지 않은 면도 있으나, 이보다는 DC-sputtering의 경우, RF-sputtering과는 달리 타겟에서 플라즈마를 발생시킬 때 기판쪽으로의 self bias효과가 존재하지 않기 때문에 이로 인해 이온화된 산소 이온의 bombarding효과가 작아 산소양에 무관하게 비정질의 박막이 얻어지게 되는 것이다.^{17,18)}

Fig. 2는 Ar/O₂의 분압비 80/20에서 증착한 바나듐 산화물 박막을 표면에서부터 깊이 방향에 따른 AES depth profile 결과를 나타낸 것으로서, 바나듐과 산소가 균일하게 박막 표면에서 내부까지 유지하고 있음을 알 수 있다. 이를 정량화 하기 위하여 표준 V_2O_5 화합물로부터 얻은 sensitivity factor를 이용하여, 가장 안정한 화합물로서 V/O의 비율이 2/5인 V_2O_5 가 형성되었음을 알 수 있었다. 후반부에 나타나고 있는 Fe, Cr, Ni은 전류 집전체로 쓰인 스테인레스 스틸의 조성비이다.

Fig. 3(a)는 Ar/O₂의 분압비 80/20의 조건에서 증착한 V_2O_5 박막의 표면 SEM 사진으로서, 10만배의 고 배율에서도 매우 균일한 박막 표면을 나타냄을 알 수 있으며, 10~30 nm의 작은

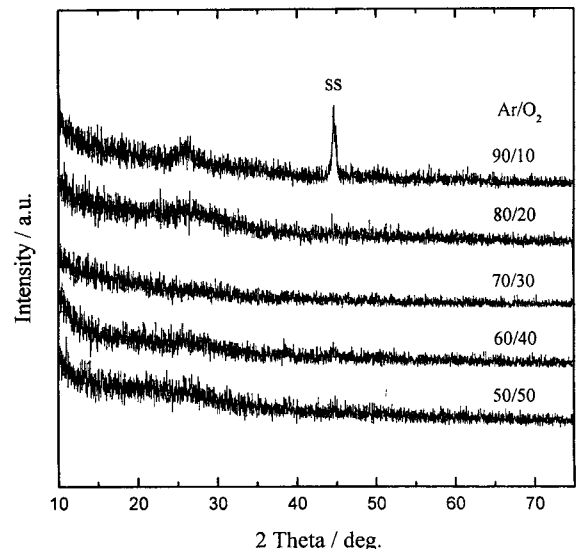


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the V_2O_5 thin film with various oxygen partial pressures.

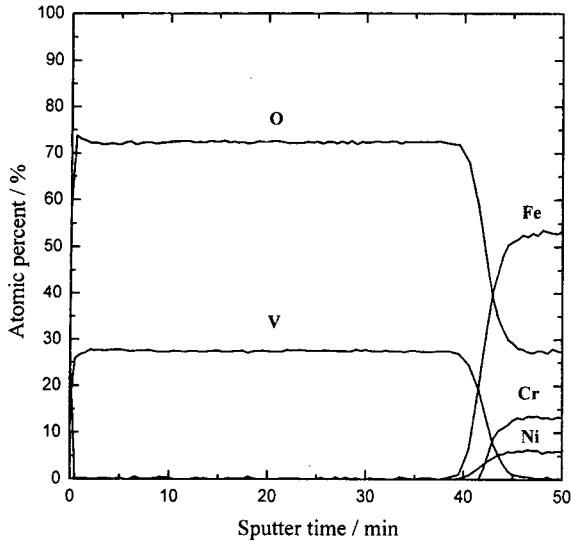


Fig. 2. Auger depth profile of the V_2O_5 thin film at Ar/O_2 : 80/20.

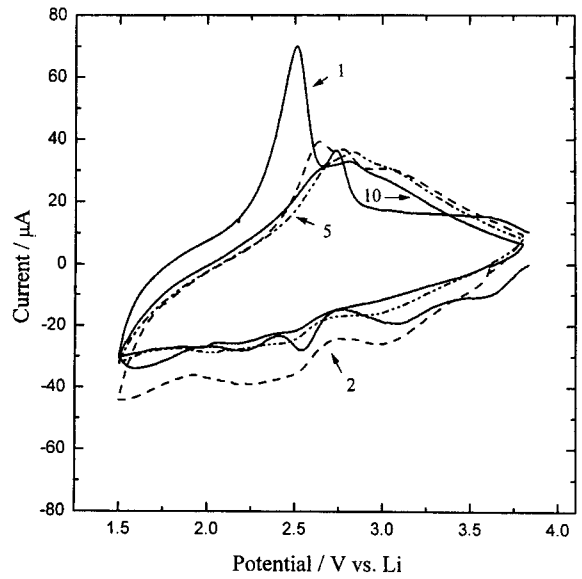


Fig. 4. Cyclic Voltammograms of the V_2O_5 thin film at Ar/O_2 : 80/20 [Electrolyte : EC : DMC = 1 : 1 in 1 M $LiPF_6$, Scan rate : 0.1 mV/s].

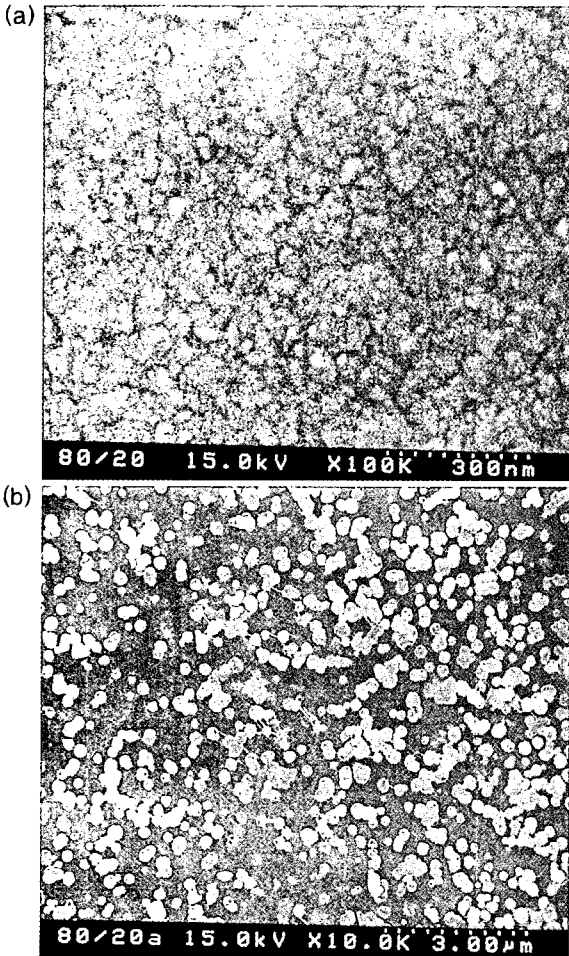


Fig. 3. Scanning Electron Microscope images of the V_2O_5 thin film. (a) As-deposited (b) after 500 cycles.

입자들로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다. 500사이클 충방전 후의 V_2O_5 박막 표면을 관찰한 결과, Fig. 3(b)와 같이 리튬 염의 석출로 화합물들이 곳곳에 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 반복되는 리튬이온의 삽입과 사용된 액체전해질의 용매, 또 그

속에서 유동하고 있는 리튬이온들이 표면에 흡착되어 생성된 것으로 추정되며, V_2O_5 박막 전극의 균열과 같은 표면변화는 나타나지 않았다.

3.2. V_2O_5 박막의 전기화학 및 충방전 특성

Fig. 4는 1.5~3.8 V vs. Li의 구간에서 전위주사속도를 0.1 mV/s로 하여 구한 산소분압이 20%일 때의 비정질 V_2O_5 박막의 cyclic voltammogram으로, 초기 방전중 3.65 V, 3.1 V, 2.55 V, 2.2 V vs. Li에서 다단계 환원 피크들이 나타나지만, 충전시에는 2.5 V, 2.75 V, 3.65 V vs. Li의 3개의 산화 피크만이 나타남을 알 수 있었다. 그러나, 두 번째 사이클부터는 새로운 양상이 나타나는 것을 알 수 있는데, 환원 피크가 전반적으로 낮은 전위구간으로의 shift 현상이 일어났으며, 첫 번째 사이클에서의 2개의 강한 산화 피크가 높은 전위 구간으로 shift 되었을 뿐만 아니라 3.65 V의 피크는 나타나지 않았으며, 2.6~3.3 V 구간의 영역에서 3개로 나타남을 알 수 있다. 사이클의 횟수가 증가함에 따라서 산화, 환원피크의 전반적인 크기는 점차 감소하지만, 다섯 번째 사이클 이후부터는 거의 일정한 전위구간에서 산화, 환원피크들이 안정되어 지는 것을 알 수 있다. 첫 번째와 두 번째 사이클에서의 피크 분리 현상은 아직까지 그 원인이 명확히 밝혀지고 있지는 않지만, 초기에 리튬이온이 전극내부로 삽입되는 과정에서, 비정질 박막의 구조적인 변화를 가져올 뿐만 아니라 새로운 전극과 전해질간의 계면을 형성함으로써 새로운 형태의 반응 메카니즘을 가지는 것으로 사료되며, 이에 대한 분석은 현재 계속 수행중이다.

Half cell을 구성하여 500사이클 이상 고율 충방전(6C)실험을 하여 얻은 산소 분압에 따른 사이클 수명은 Fig. 5에 나타내었는데, 산소 분압에 따른 일정한 경향성은 나타나지 않지만 Ar/O_2 의 분압비가 80/20일 때 전반적으로 가장 높은 방전용량을 나타내었고 100사이클 이후에 가장 안정한 사이클 수명을 나타내었다.

3.3. 고체 전해질의 특성

자체 제작한 Li_3PO_4 타겟을 이용하여 순수한 질소 분위기하에서 1.2 μm 증착하였을 때의 고체전해질 박막의 조성은

$\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.37}\text{N}_{0.75}$ 로서, Bates 등이 발표한 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 에 비해 리튬 및 질소의 함량이 증가하였으나, 실제 이온전도도는 $1.02 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 로서 $3.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 Bates 등의 결과에 비해 조금 낮은 값을 나타내었다. 그러나, $\text{Li}_{3.1}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.16}$ 의 조성에서의 결과와 비슷한 결과를 나타내었으며, 실제 활성화에너지 측면에서도 $0.58 \pm 0.02 \text{ eV}$ 로서 Bates 등이 발표한 0.57 eV 에 거의 일치하였다.¹⁰⁾ 이러한 결과는 N의 분율이 증가함에 따라 리튬의 이온 전도도가 증가하는 것은 사실이나, 어느 정도의 한계값을 가지는 것으로 추정할 수 있는데, 이는 전해질 증착시 높은 이온 전도도를 갖는 Li_3N 의 분해전압이 0.44 V vs. Li 임을 감안할 때, N의 함량이 어느 일정 수준 이상을 초과하면, 전해질의 전도도 향상에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 추정할 수 있다.

Fig. 6은 고체전해질로 사용한 LIPON의 리튬에 대한 안정성을 cyclic voltammogram을 통해서 나타낸 것으로서, 실제 바나듐 산화물의 사용전압범위인 $1.2 \sim 4.0 \text{ V vs. Li}$ 구간에서 리튬에 대한 반응성이 없음을 알 수 있다. 그러나, Bates 등의 주장과

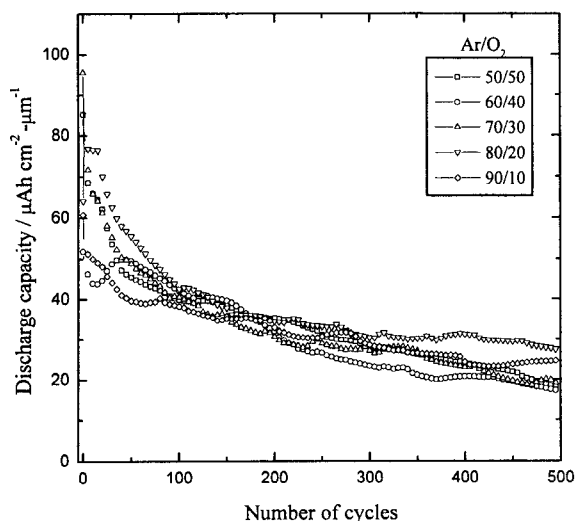


Fig. 5. Cycling performances of the V_2O_5 thin film with various oxygen partial pressures.

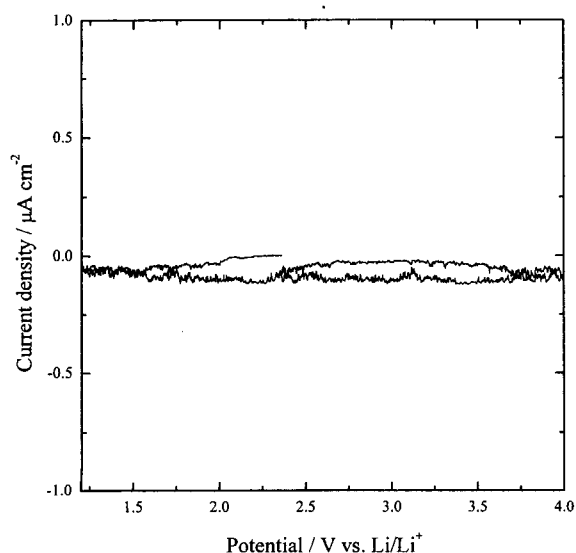


Fig. 6. Stability window of the LIPON electrolyte at potential range of $1.2 \sim 4.0 \text{ V vs. Li}$.

는 달리 실제 고체 전해질박막은 대기중의 수분에 민감하게 반응하는 것으로 나타나 이에 대한 연구 및 이를 대체할 수 있는 물질의 선정이 시급한 것으로 사료된다.

3.4. 전 고상 박막전지 제작

Fig. 7은 산소분압 20%에서 증착된 약 1000 \AA 두께의 V_2O_5 를 SS/a- V_2O_5 /LIPON/Li 구조의 단위셀을 ($0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$) 제작하여, $15.6 \mu\text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서의 초기 충방전 곡선을 나타낸 것으로서, 전형적인 비정질 V_2O_5 구조의 방전특성을 나타내고 있음을 알 수 있으며, $1.2 \sim 3.5 \text{ V}$ 구간에서 약 $150 \mu\text{A/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 높은 방전용량을 나타내었다. 이는 다른 리튬산화물에 비해 2~3배 정도 큰 값으로서, 그 응용가능성이 매우 큼을 알 수 있다. 그러나, 사이클측면에서는 초기에 비해 급속한 용량감소를 보임을 Fig. 8에서와 같이 알 수 있는데, 이는 공정상의 문제로서 이러한 사이클링 특성은 전극과 전해질 박막간의 계면저항 감소, 적절한 전위구간의 설정 및 packaging 기술의 개발을 통

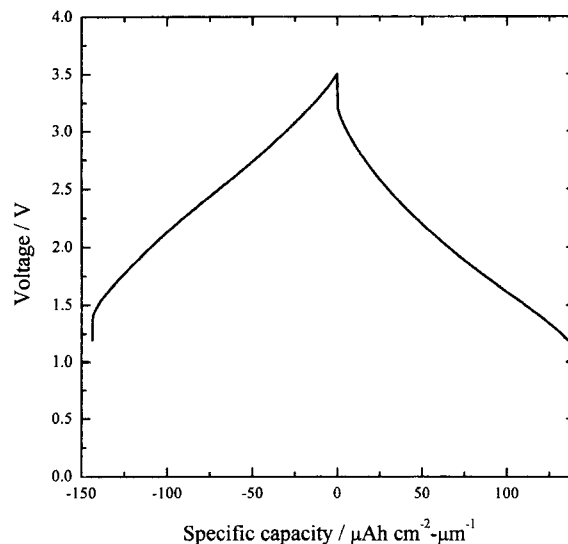


Fig. 7. Charge/discharge curve and the specific capacity of the all solid state microbattery.

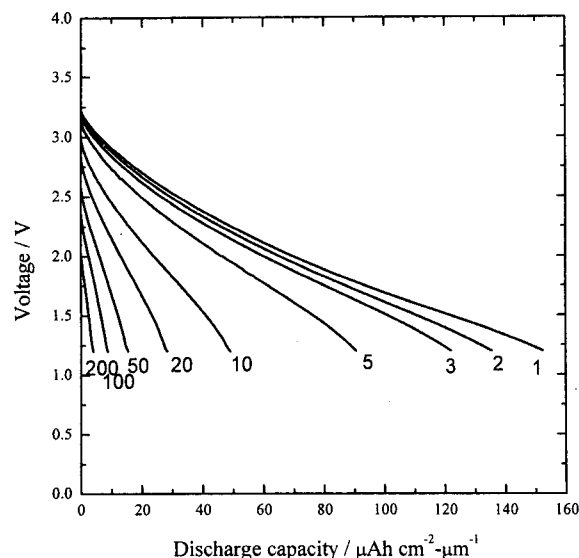


Fig. 8. Discharge capacity decay with number of cycles of the all solid state microbattery.

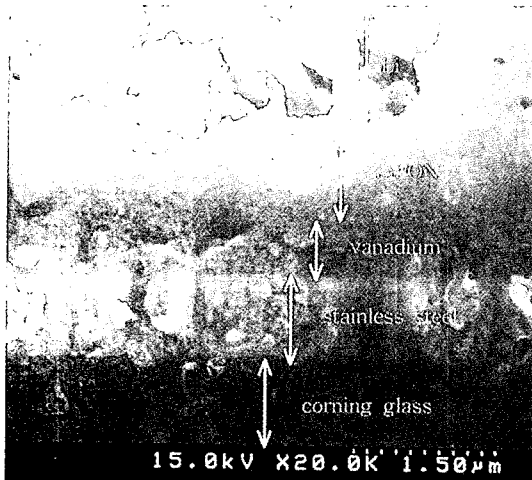


Fig. 9. Cross section SEM image of the all solid state microbattery.

한 리튬금속박막의 산화를 방지할 수 있다면 해결할 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 9는 순차적으로 증착된 박막이차전지의 실제단면사진을 SEM을 통해 나타낸 것으로서, 전류집전체, 양극, 고체전해질 및 금속리튬간의 접착성이 우수함을 알 수 있으며, 윗부분의 불규칙한 형상들은 SEM 촬영시 대기중에 노출되어 산화된 리튬을 나타내고 있다. 제작된 박막전지를 이용하여 실제로 초시계를 구동시켜 보았으며, 약 20일간 안정된 구동력을 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

결정상에 비해 리튬흡입용량이 3배 이상 큰 비정질의 V_2O_5 박막을 DC-sputtering으로 형성하였으며 이때의 최적 산소분압은 20%였다. LIPON 고체전해질은 1.2~4.0 V 구간에서 리튬과의 반응성이 없었으며, 이때 이온전도도는 1.02×10^{-6} S/cm였다. V_2O_5 를 양극으로 Li을 음극으로 사용하여 제작한 전 고상 박막 리튬이차전지는 1.2~3.5 V 구간에서 초기용량이 $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - μm 인 높은 방전용량을 나타내었으며, 전 공정이 상온공정임을 감안할 때, 반도체 및 의료용 마이크로 로봇 등의 전원으로서

적합함을 확인하였다.

참고문헌

1. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauci and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 1445 (1983).
2. S.C. Nam, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun and K.S. Yun, *J. Korean Electrochemical Soc.*, **2**, 46 (1999).
3. S. Passerini, D.B. Le, W.H. Smyrl, M. Berrettoni, R. Tossici, R. Marassi and M. Giorgetti, *Solid State Ionics*, **104**, 195 (1997).
4. D.B. Le, S. Passerini, A.L. Tipton, B.B. Owens and W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L102 (1995).
5. D.B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B.B. Owens and W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2099 (1996).
6. A.C. Leech, J.R. Owen and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **9-10**, 645 (1983).
7. J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck, X.H. Yu and S.D. Jones, *Solid State Technol.*, **36**, 59(1993).
8. J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A.Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson, *J. Power Sources*, **43 & 44**, 103 (1993).
9. J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck and X. Yu, *Solid State Ionics*, **70 & 71**, 619 (1994).
10. J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak and X. Yu, *J. Power Sources*, **54**, 58 (1995).
11. X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, Jr and F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997).
12. D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Soc.*, **136**, 2755 (1992).
13. S.C. Nam, Y.H. Kim, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun and K.S. Yun, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2**, 9 (1999).
14. S.C. Nam, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun and K.S. Yun, *J. Power Sources*, **84**, 24 (1999).
15. S.C. Nam, Y.S. Yoon, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun and K.S. Yun, *Electrochemistry*, **68**, 32 (2000).
16. S.C. Nam, W.I. Cho, E.J. Jeon, Y.H. Shin and Y.S. Yoon, *J. Korean Vacuum Soc.*, accepted.
17. M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", p524, Willy, New york (1994).
18. A. Sherman, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", edited by R.F. Bunshah, p436, Noyes Publications, New Jersey (1994).