

## 산소량에 따른 SnO<sub>x</sub> 박막의 음극 특성

문희수†, 성상현, 김영일, 박종완

한양대학교 공과대학 재료공학부

(2000년 6월 2일 접수 : 2000년 6월 28일 채택)

## Anode Characteristics of SnO<sub>x</sub> Films with Various Oxygen Contents

Hee-Soo Moon, Sang-Hyun Seong, Young-Il Kim and Jong-Wan Park

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 2, 2000 : Accepted June 28, 2000)

### 초 록

본 실험에서는 리튬 이차 박막전지의 음극물질로 주석 산화물 박막을 RF magnetron sputter을 이용하여 증착하였다. RF power와 공정 압력을 각각 2.5 W/cm<sup>2</sup> 와 10 mTorr로 고정시키고 박막 중의 산소량을 조절하기 위해 산소 분압을 0~100% 까지 조절하여 실험하였으며, 산소량을 더 줄이기 위해 주석 금속 칩을 사용하여 조절하였다. 산소량을 줄여 줌으로써 비가역적으로 형성되는 리튬산화물의 양을 줄이고 고용량의 SnO<sub>x</sub> 음극 박막을 제조하였다. 그 중 SnO<sub>1.43</sub>일 때 가장 큰 가역용량(약 500 μAh/cm<sup>2</sup>-μm)을 얻었다.

**Abstract :** In this experiments, tin oxide thin film anode for microbattery was deposited by using RF magnetron sputtering. The RF power and operating pressure during deposition were fixed at 2.5 W/cm<sup>2</sup> and 10 mTorr respectively. The partial pressure of oxygen was varied from 0% to 100% to control oxygen content and metal Sn chips were used further reducing of oxygen content. According to reduction in the oxygen content formation of the irreversible Li<sub>2</sub>O was reduced a thin film anode of SnO<sub>x</sub> of high capacity was fabricated. The optimum SnO<sub>x</sub> thin film was SnO<sub>1.43</sub> which exhibited a reversible capacity of 500 μAh/cm<sup>2</sup>-μm and exhibited good reversibility.

**Key words :** Battery, Rechargeable battery, Microbattery, Anode, Tin oxide

### 1. 서 론

반도체 산업의 눈부신 발전으로 이동 통신기기의 전원으로 사용되는 이차전지는 그 성능과 수명이 지속적으로 향상되고 있다. 또한 전자부품의 경박단소화로 인한 전원 장치의 전력이나 전지의 크기가 급격히 감소하고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 고체 전해질을 이용한 리튬 이차 박막전지의 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> 이러한 시점에서, 현재 리튬 이차 전지용 음극재료로 카본 전극을 많이 사용하고 있다. 그러나 리튬 이차 전지의 발전 동향은 더 높은 에너지 밀도를 갖는 재료를 계속적으로 추구하고 있고, 카본 전극은 6개의 탄소원자에 1개의 리튬을 삽입할 수 있는 구조로 부피 당 용량이 매우 작고, 리튬 삽입 시 격자상수의 변화가 매우 크고, 첫 번째 사이클에서 형성되는 비가역성은 리튬의 상당한 소모를 가져온다. 따라서, 카본전극을 대체할 수 있는 새로운 음극재료 개발이 활발히 연구되고 있다.<sup>4,5)</sup> 그 중 주석 산화물은 주석원자 한 개당 두 개 이상의 리튬과 반응하는 고용량의 음극물질로 대두되고 있다. 또한 대기 중에 안정한 산화물로서 모든 공정을 비활성 분위기로 유지해야 하는 반응성 리튬금속과는 달리 대기와 차단할 특별한 장치가 필요없이 공정상 큰 이점을 지니고 있다.

SnO<sub>2</sub>는 첫 번째 사이클 동안 주석원자 한 개당 4개의 리튬이 비가역적으로 형성되는 리튬산화물과 금속 주석으로 분해된다. 첫 번째 사이클에서 형성되는 리튬산화물은 Li-Sn 합금 형성 시 부피변화를 억제시켜 주어서 전지의 가역성을 향상시켜 주는 것으로 보고되고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 첫 번째 사이클에서 형성되는 매우 큰 비 가역성이 SnO<sub>2</sub> 전극의 문제점으로 대두되고 있다.

본 연구는 새로운 고용량 음극재료로 주목받고 있는 SnO<sub>2</sub> 박막을 아르곤과 산소의 혼합가스와 주석 chips을 변수로 하여 SnO<sub>x</sub> 박막을 제조한 후 박막의 기초적인 물성과 충방전 시험에 대한 연구를 행하였다.

### 2. 실험방법

주석 산화물 박막 증착을 위한 타겟은 순도 99.99%, 지름 2", 두께 0.25"인 SnO<sub>2</sub> 타겟을 사용하여 10<sup>-6</sup> torr이하의 고진공으로 로터리 펌프와 확산펌프를 이용해 잔류 가스를 배기하였다. 공정 가스로는 아르곤과 산소의 혼합가스를 사용하였으며, 산소량을 조절하기 위해 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)비를 조절하여 반응성 증착을 행하였고 더 많은 양의 주석을 증착하기 위해 주석 chips을 사용하여 증착하였다. 또한, 기판과 타겟의 거리는 막의 균일성

†E-mail : macin94@hymail.hanyang.ac.kr

이 좋은 40 mm에 고정하였으며, RF power는 타겟에 무리를 주지 않고 빠른 증착속도를 갖는 2.5 W/cm<sup>2</sup>로 고정하고 공정압력은 10 mTorr, 기판온도는 상온에서 증착하였다.

기판으로는 소다 유리 기판을 사용하였으며, 집전체는 산화물과 접착력이 뛰어난 티타늄 금속을 선택하여 DC magnetron sputter로 증착한 후 SnO<sub>x</sub> 박막을 약 3000Å의 두께로 증착하여 실험을 실시하였다.

박막의 두께를 측정하기 위해 기판을 마스크 한 후 증착된 막과 기판과의 단차를 표면 탐침법을 이용하여 두께를 측정하였고, 박막의 결정구조와 표면관찰은 각각 X선 회절 분석법과 SEM을 사용하였다. 그리고 SnO<sub>x</sub>박막의 결합을 알기 위해 XPS를 사용하여 측정하였다.

SnO<sub>x</sub>의 음극 특성을 분석하기 위해 반쪽전지를 제작하여 충방전 시험을 실시하였다. 리튬 금속을 상대전극과 기준전극으로 사용하였으며, 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막을 작업전극으로 사용하였다. 전해질은 1M LiPF<sub>6</sub>가 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate(1:1)에 용해된 것을 사용하였다. 조립된 반쪽전지는 100 μA/cm의 정전류로 충방전을 실시하였다. 충방전 시험은 아르곤 분위기와 수분함량 1 ppm 이하인 글로브 박스 내에서 이루어 졌다. 마지막으로 리튬과 반응 후 생성된 주석을 관찰하기 위해 TEM과 XRD로 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SnO<sub>x</sub> 박막의 조성 관찰

Fig. 1은 산소분압과 주석 chip을 사용해 증착한 여러 가지 조성을 갖는 박막을 EDS로 분석한 결과이다. O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) 비가 증가할수록 박막중의 산소의 함량이 증가하였고 O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) 비가 0.5가 될 때 박막의 화학량론적비 Sn:O의 비가 1:2의 정량비로 되었으며, O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar) 비가 1일 때는 SnO<sub>1.93</sub>으로 산소량이 오히려 감소하였다. 아르곤 분위기에서 증착한 박막의 조성은 SnO<sub>1.43</sub>이었기 때문에 아르곤 분위기에서 sputtering target위에 주석 chip의 개수를 조절함으로써 박막의 산소량을 더욱 폭넓게 조절하였다. 주석 chip의 수가 늘어감에 따라 산소의 함량은 상대적으로 감소하였고, 주석의 함량이 증가함을 볼 수 있다. 주석 chip의 수로 조절된 SnO<sub>x</sub> 박막의 조성은 x= 0.97~1.25 범위의 값을 나타냈다.

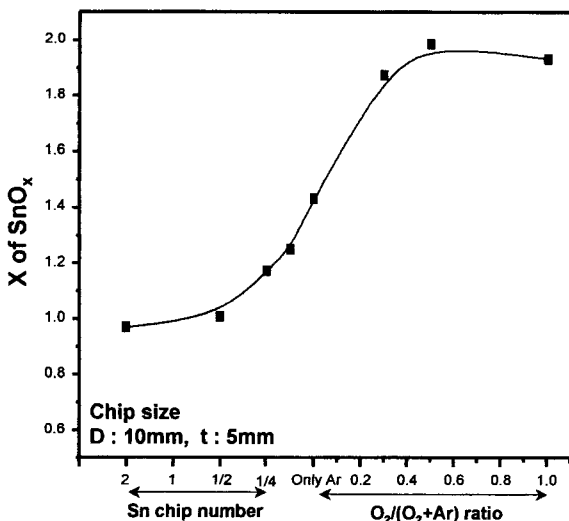


Fig. 1. EDS analyses of SnO<sub>x</sub> films with various oxygen partial pressure and Sn chips

#### 3.2. SnO<sub>x</sub> 박막의 결정성 관찰

Fig. 2는 (a) SnO<sub>2.00</sub>, (b) SnO<sub>1.87</sub>, (c) SnO<sub>1.43</sub>, (d) SnO<sub>1.25</sub> 그리고 (e) SnO<sub>1.01</sub>의 조성을 갖는 박막의 결정성 변화를 관찰한 XRD 패턴이다. (a)의 조성을 갖는 시편은 주석산화물 분말의 전형적인 peak들을 가지고 있음이 관찰되고 있다. 또한 산소량이 줄어들수록 결정성이 감소하고 (c)의 조성을 갖는 시편은 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 α-Sn의 새로운 상이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 또한 주석 chip을 사용하여 증착된 시편 SnO<sub>1.25</sub>의 경우는 비정질의 경향을 나타내고 있고, 더 많은 주석 chip을 사용하여 증착한 경우는 금속 Sn 상이 관찰되었다. (e)의 경우 많은 양의 주석으로 인해 리튬과 반응하였을 경우 부피 변화율이 매우 심해 부피변화를 어느 정도 완화시켜주는 Li<sub>2</sub>O의 역할이 충실히 수행되지 않을 것으로 생각된다.

#### 3.3. SnO<sub>x</sub> 박막의 결합구조 관찰

Fig. 3은 (a) SnO<sub>2.00</sub>, (b) SnO<sub>1.87</sub>, (c) SnO<sub>1.43</sub>, 그리고 (d) SnO<sub>1.25</sub>의 조성을 갖는 박막의 결합 에너지 변화를 관찰한 XPS

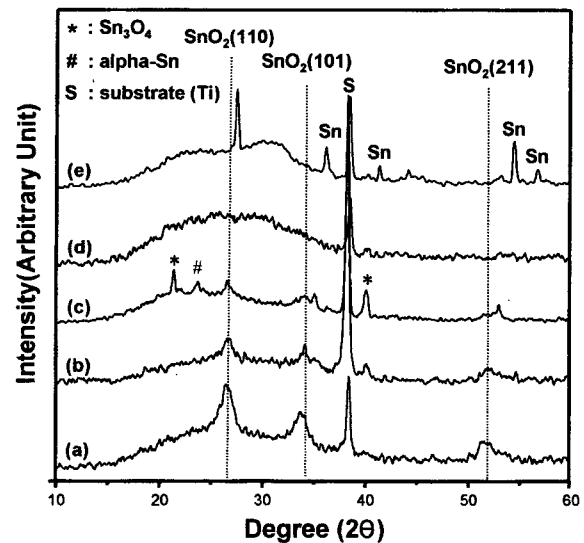


Fig. 2. XRD patterns of SnO<sub>x</sub> films with various compositions. (a)SnO<sub>2.00</sub>, (b)SnO<sub>1.87</sub>, (c)SnO<sub>1.43</sub>, (d)SnO<sub>1.25</sub> and (e)SnO<sub>1.01</sub>

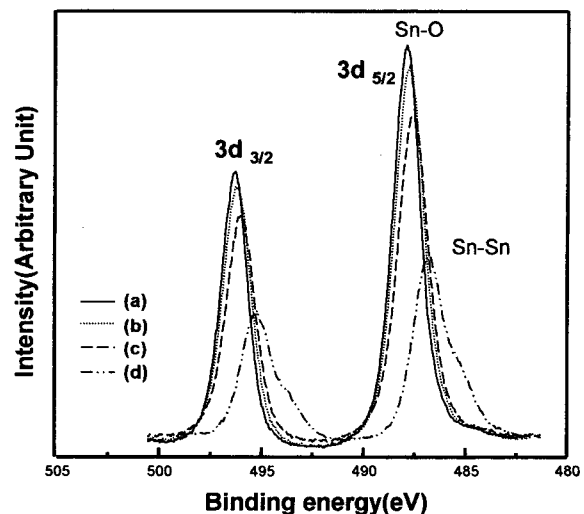


Fig. 3. XPS spectra of SnO<sub>x</sub> films with various compositions. (a)SnO<sub>2.00</sub>, (b)SnO<sub>1.87</sub>, (c)SnO<sub>1.43</sub> and (d)SnO<sub>1.25</sub>

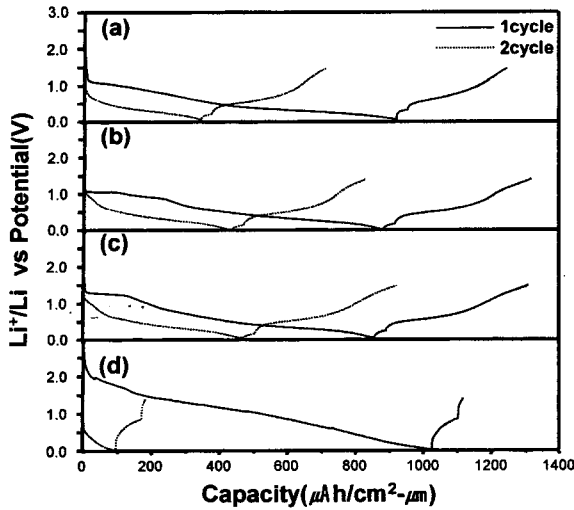


Fig. 4. Charge/discharge curves of SnO<sub>x</sub> films with various compositions. (a)SnO<sub>2.00</sub>, (b)SnO<sub>1.87</sub>, (c)SnO<sub>1.43</sub> and (d)SnO<sub>1.25</sub>

결과이다. 산소량이 줄어들에 따라 spectra가 저 에너지 쪽인 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 Sn-O의 결합이 점차 줄어들고 있다는 것을 뜻하고, 특히 SnO<sub>1.25</sub> 조성의 박막은 Sn-Sn 결합이 갖는 구조가 매우 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 리튬과 반응할 수 있는 주석량이 많아졌지만, 적은 Li<sub>2</sub>O의 형성과 막의 심한 부피 변화율로 인해 사이클이 퇴화될 것으로 생각된다. 따라서 Sn-O 결합을 유지하면서 최소의 산소량을 갖는 (c) SnO<sub>1.43</sub>의 시편이 비가역적 요소인 Li<sub>2</sub>O 형성을 줄여주어 고용량의 좋은 수명을 갖는 전극을 제조할 수 있을 것이라 생각된다.

3.4. SnO<sub>x</sub> 박막의 충방전 특성 관찰

Fig. 4는 여러 가지 조성을 갖는 박막의 전기 화학적 거동을 살펴보기 위해 (a) SnO<sub>2.00</sub>, (b) SnO<sub>1.87</sub>, (c) SnO<sub>1.43</sub> 그리고 (d) SnO<sub>1.25</sub>의 조성을 갖는 SnO<sub>x</sub> 박막을 반쪽전지로 구성하여 충방전 시험을 행하였다. 이 때 충전 전압 상한은 1.4 V이고 방전 전압 하한은 0.01 V로 고정하고 충방전 전류밀도는 100 μA/cm<sup>2</sup>로 하였다. 산소 함량이 줄어들면서 첫 번째 사이클의 방전용량은 감소하였으나 두 번째 사이클부터는 가역용량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 산소의 함량이 많을수록 Li<sub>2</sub>O의 형성으로 비가역적 용량이 감소하고, 박막내 리튬과 전기화학적으로 반응할 수 있는 주석의 양이 상대적으로 많이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 주석 chip을 사용하여 증착한 SnO<sub>1.25</sub> 시편의 경우는 첫 번째 방전용량은 가장 큰 용량을 보였으나 두 번째 사이클부터 퇴화가 일어남을 볼 수 있다. 이는 Sn-Sn 결합이 증가하여 첫 번째 사이클에서는 리튬과 반응하는 활물질의 양이 매우 큰 반면 생성되는 Li<sub>2</sub>O의 양이 상대적으로 적어서 상당량의 부피변화가 발생하여 이로 인한 응력이 박막층에 유도되어 전지의 수명을 단축시키게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 5은 SnO<sub>x</sub> 박막의 사이클 수에 따른 용량변화 추이를 나타낸 것인데, (c) SnO<sub>1.43</sub> 박막의 경우는 가장 큰 약 500 μAh/cm<sup>2</sup>-μm의 가역용량을 나타냈고, 또한 다른 박막들 보다 약 300 μAh/cm<sup>2</sup>-μm 로 가장 적은 비가역 용량을 나타냈다. 이는 초기 박막의 조성에서 산소량이 적었기 때문에 Li<sub>2</sub>O형성으로 인한 비가역적 용량이 감소하였고 (d), (e)의 조성을 갖는 시편보다는 상대적으로 상당히 가역적으로 사이클이 진행되는 것을 볼 수 있었다. 따라서 Sn/O비 값을 크게 하여 형성한 박막

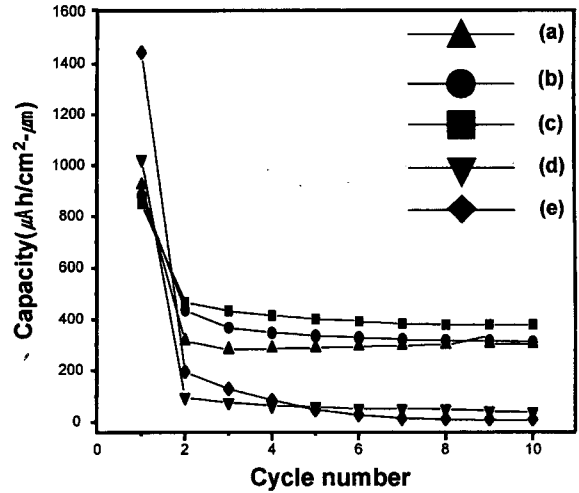


Fig. 5. Insertion capacities of SnO<sub>x</sub> films with various compositions. (a)SnO<sub>2.00</sub>, (b)SnO<sub>1.87</sub>, (c)SnO<sub>1.43</sub>, (d)SnO<sub>1.25</sub> and (e)SnO<sub>1.01</sub>

에서는 산소량에 따라 비가역적 용량을 줄이고 가역 용량을 늘려줄 수 있는 반면, 산소량이 너무 적어서 Li<sub>2</sub>O 형성이 Li-Sn 합금의 부피변화에 의한 응력발생을 충분히 억제시켜주지 못하여 박막이 파손됨에 따라 더 이상 전지의 역할을 적절히 수행할 수 없으므로 이러한 문제점들을 상호보완 할 수 있는 해결방안을 확립해야 한다. 이러한 측면을 고려하여 Sn/O비의 관점에서 분석해보면 최적의 박막 조성은 SnO<sub>1.43</sub>으로 생각된다.

3.5. SnO<sub>1.43</sub> 박막의 충방전 시험후 결정구조 관찰

Fig. 6은 충방전 실험전과 10회 충방전 후의 결정구조 양상을 보여주는 XRD 패턴이다. 1회 충방전한 시편의 XRD 패턴에서는 어떠한 peak도 얻을 수 없었다. 그러나 10회 충방전한 후 결과에서 SnO<sub>2</sub> peak는 관찰할 수 없었고, 주석의 (101), (200) 그리고 (301)의 결정방향을 갖는 새로운 peak만이 관찰되었다. 이것으로 보아 첫 번째 사이클에서 SnO<sub>2</sub> 박막이 주석과 Li<sub>2</sub>O로 분해된 것을 확인할 수는 없었지만, 수회 사이클이 진행됨에 따라 주석 peak이 관찰되는 것을 볼 때 주석과 Li<sub>2</sub>O로 분해되어 리튬과 주석사이의 반응으로 충방전이 진행된 것을 예측할 수 있었다. 또한, 1회 사이클시에 변화된 결정구조를 더 자

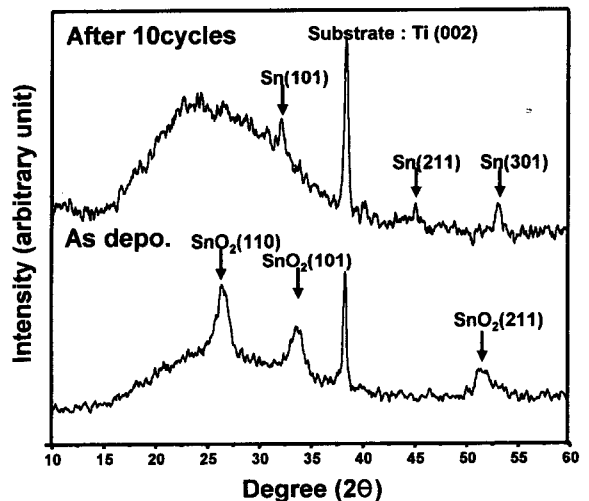


Fig. 6. Typical XRD pattern of SnO<sub>1.43</sub> film before and after cycle test. (a) as deposition and (b) after 10 cycle

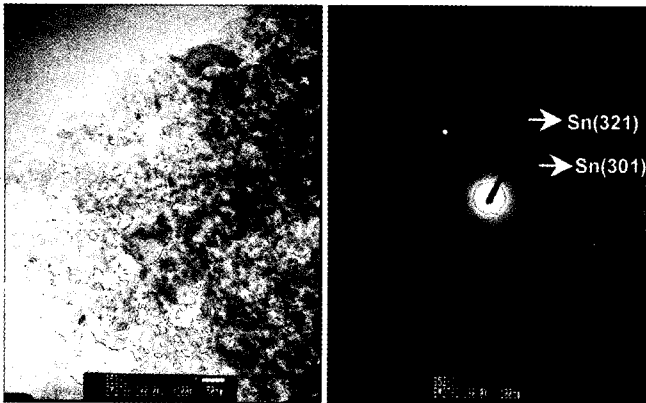


Fig. 7. Transmission micrograph and electron diffraction pattern of  $\text{SnO}_{1.43}$  film after first cycle test

세히 알아보기 위해 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 7은  $\text{SnO}_{1.43}$  박막의 1회 충방전 후의 TEM 분석결과이다. TEM 사진에서 볼 수 있듯이 결정립은 아주 미세한 형태로 보이며, SAD에서는 금속 주석의 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이것으로 첫 번째 사이클에서  $\text{SnO}_{1.43}$ 의 박막이  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 주석으로 분해되고 주석과 리튬 간의 반응으로 다음 사이클이 진행된 것으로 생각된다. 그러나 이 SAD분석에서  $\text{Li}_2\text{O}$ 상의 생성확인이 이루어지지 않아 앞으로 보다 심도있는 연구를 통하여  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 양과 사이클 특성과의 관계가 규명되어야 한다고 본다. 또한, XRD와 TEM을 비교하여 볼 때 1회 충방전 후 XRD로 주석의 peak를 관찰할 수는 없었지만, TEM분석에 의하여 결정성 주석의 생성을 확인할 수 있었는데 이는 충방전 사이클이 진행됨에 따라  $\text{SnO}_{1.43}$ 으로부터 금속 주석의 결정들이 점차 성장해 나가고 있기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론 및 요약

1. 초기 막의 조성에 따른  $\text{Li}_2\text{O}$  형성량과 전극 용량변화 및

사이클 특성을 관찰한 결과 산소량이 줄어들에 따라  $\text{Li}_2\text{O}$  형성으로 인한 비가역적 용량이 감소하였고, 주석 chip을 사용하여 증착된 높은 Sn/O비의 박막의 경우 첫 번째 사이클에서 매우 큰 방전용량을 보이나 그 이후의 사이클에서 충방전 특성이 퇴화되는 것을 관찰하였다. 이러한 결과로부터 가장 최적의 박막으로  $\text{SnO}_{1.43}$ 가 선택되었으며 이 음극 박막은 약  $500\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 의 용량을 나타냈다.

2. 충방전 시험 후 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 XRD와 TEM분석결과 첫 번째 사이클에서  $\text{SnO}_x$  박막은 주석과  $\text{Li}_2\text{O}$ 로 분해되고 가역적 반응이 지속되었다. 또한 주석의 결정이 사이클이 진행됨에 따라 점차 성장하는 것으로 생각된다.

#### 감 사

이 논문은 1998년 한양대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음

#### 참고문헌

1. S. D. Jones, J. R. Akridge and F. K. Shokoohi, *Solid State Ionics*, **69**, 357 (1994)
2. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and X. Yu, *Solid State Ionics*, **70/71**, 619 (1994)
3. P. Birke, W. F. Chu and W. Weppner, *Solid State Ionics*, **93**, 14 (1997)
4. Idota et al., U. S. Patent No. 5, 618, 640
5. M. Nagayama, T. Morita, H. Ikuta, M. Wakihara, M. Takano and S. Kawasaki, *Solid State Ionics*, **106**, 33 (1998)
6. I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 6, 2045 (1997)
7. E. Leja, T. Posarkiewicz and A. Kolodziej, *Thin Solid Film*, **67**, 45 (1980)
8. W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li and L. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 59 (1998)
9. B. E. Yoldas, *Appl. Opt.*, **19**, 1425 (1980)
10. A. G. Blachman, *Metallurgical Transactions*, **2**, 699 (1971)