

## Microelectromechanical system 소자를 위한 박막형 2차 전지용 SnO<sub>2</sub> 음극 박막의 충방전 특성 평가

남상철 · 조원일 · 전은정\* · 신영화\* · 윤영수\*\*

한국과학기술연구원 전지·연료전지 센터

\*경원대학교 전기전자공학과

\*\*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

(1999년 6월 11일 접수)

## Charge/Discharge Characteristics of SnO<sub>2</sub> thin film as an anode of thin film secondary battery for microelectromechanical system device

S. C. Nam, W. I. Cho, E. J. Jeon,\* Y. H. Shin,\* and Y. S. Yoon\*\*

Battery and Fuel Cell Research Center, KIST P.O. Box 131 cheongryang Seoul 130-650 Korea

\*Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyung Won University

65 Pokjung-Dong, Sujung-Ku Sunnam-Si, Korea

\*\*Thin Film Technology Research Center, KIST P.O.Box 131 Cheongryang Seoul 130-650 Korea

(Received June 11, 1999)

**요 약** - 박막형 2차 전지의 음극 물질로 SnO<sub>2</sub> 박막을 r.f. 스퍼터링을 이용하여 stainless steel이 컬렉터로 증착된 유리 기판 위에 제작하여 새로운 anode 재료로서의 가능성을 알기 위하여 충·방전 실험을 수행하였다. 증착된 박막은 산소의 분압과 무관하게 모두 순수한 SnO<sub>2</sub>상으로 관찰되었다. 산소 분압이 증가함에 따라 증착된 박막 내의 결정립의 크기가 증가하였으나 80:20 이후로는 거의 변화가 없었다. 플라즈마 내의 산소 음이온의 재스퍼터링 효과에 기인하여 산소 분압이 증가함에 따라서 표면 거칠기 값이 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 증착 조건에 무관하게 모든 박막은 첫 번째 사이클에서 부반응을 갖는 전형적인 SnO<sub>2</sub> anode의 특성을 보여 주었다. 200회의 충방전 실험에서 SnO<sub>2</sub> 박막의 용량은 Sn-O에서의 산소 함량 및 표면 거칠기에 의존함을 알 수 있다. 사이클 특성은 초기 충방전 반응에 의하여 결정되며 높은 초기 용량 값을 갖는 SnO<sub>2</sub>보다 낮은 용량 값을 갖는 경우가 더 안정한 사이클 특성을 보여주었다.

**Abstract** - SnO<sub>2</sub> thin films for thin film secondary battery anode were deposited on glass substrate with stainless steel collector and charge/discharge experiments were conducted to investigate feasibility of SnO<sub>2</sub> thin film as a new anode material. The as-deposited films were pure SnO<sub>2</sub> phase which is not related to deposition condition. The grain size on the surface of as-deposited films increased with increase of oxygen partial pressure. However, the grain size did not show any change above oxygen partial pressure of 80:20. The surface roughness of the as-deposited films increased after decreasing because of resputtering effect of oxygen negative ion in plasma. All films showed typical SnO<sub>2</sub> anode characteristics which has a side effect at the first cycle, which is not related to the deposition condition. The charge/discharge experiments of 200 cycles indicated that capacity of SnO<sub>2</sub> films depended on oxygen contents and surface roughness. The cycle characteristics was determined by initial charge/discharge reaction. The SnO<sub>2</sub> film with low initial capacity showed more stable cycle characteristics than film with high initial capacity.

### 1. 서 론

마이크로 공정을 이용한 초소형 정밀 기계는 공정 기술과 재료 기술의 발전에 의하여 더욱 소형화되고 있

며 특히 기능을 갖는 부분과 이 부분을 제어하는 주변 회로의 on-chip화의 요구가 증가되기 시작하였다. 이와 같은 추세에 있어서의 문제점은 초소형 정밀 기계 부품 소자의 구동을 위한 에너지원의 개발이다. 즉, 소자의

크기가 작아진 것에 부합되는 초소형의 전지가 필요하게 된 것이다. 따라서 보다 완전한 초소형 정밀 기계 및 마이크로 소자의 구현을 위하여 마이크로 소자와 혼성(Hybrid)되어 이용될 수 있는 고성능 및 초소형의 전지의 개발이 필수적이다. 초소형 전지의 구현을 위하여 Li계의 2차 전지를 선택하여 이를 박막화 하고 반도체 공정을 도입할 수 있다. 이러한 전지를 박막형 2차 전지 또는 박막형 마이크로 전지(Thin Film Secondary Battery:TFSB or Thin Film Micro-Battery:TFMB) 라하며 이러한 2차 전지는 일반적인 벌크 전지와 동일하게 Cathode/Electrolyte/Anode의 구조를 갖는다. 박막의 특성상 전해질은 고상의 물질을 사용하는 것이 벌크형 2차 전지와 다른 점이다. TFSB의 성능은 주로 cathode에 의하여 결정되며 지금까지 많은 cathode 물질에 대한 연구 보고가 발표되고 있다. 반도체 공정을 이용한 TFMB의 제작 시 무엇보다 중요한 점은 (1) 우수한 고상 전해질 및 (2) anode 물질의 선택에 있다.

최근에 2차 전지를 위한 carbon계 anode를 대체할 수 있는 SnO<sub>2</sub>에 대한 보고가 있는데 [1-7] 이는 한 개의 Sn 원자당 2개 이상의 Li가 반응하여 높은 용량을 갖는 전지의 제작이 가능하기 때문이다. SnO<sub>2</sub>의 anode는 매우 높은 충전 용량을 갖는데 첫 번째 방전시에 Li<sub>2</sub>O를 생성하여 비가역적 반응 [3]을 나타내고 계속되는 충전전 동안 Li-Sn 합금이 생성되어 2차 전지의 가역적 반응을 가능하게 한다. SnO<sub>2</sub>는 대기 중에서 Li 금속보다 안정하기 때문에 전지의 제작 공정 및 사용면에서 매우 우수한 물질이지만 아직까지 SnO<sub>2</sub>의 구조적 특성과 전지의 충전 특성에 대한 관계의 규명을 위한 정확한 정설은 제시되고 있지 못하다.

본 연구에서는 새로이 anode 물질로서 제시된 SnO<sub>2</sub> 박막을 증착할 때 그 증착 조건을 달리하여 각각의 증착된 박막이 다른 구조적 특성을 가지게 하고 이렇게 제작된 박막의 전기 화학적 충전 특성 비교할 것이다. 스퍼터링 또는 이온 도움 증착과 같은 물리적 증착법에 의한 SnO<sub>2</sub>의 박막 성장 특성은 증착 중의 산소 분압에 큰 영향을 받으므로 증착 중 Ar/O<sub>2</sub> 비를 다르게 하여 박막을 증착하였다. 이 결과로부터 anode로서 SnO<sub>2</sub> 박막의 전기 화학적 특성이 증착된 박막의 구조적 특성과 관련이 있음을 보일 것이다. 그러나 SnO<sub>2</sub>가 갖는 1차 충전 후의 부 반응은 증착 조건에 무관하게 모두 보여지고 있으며, 따라서 궁극적으로 SnO<sub>2</sub>

의 박막이 2차 전지의 anode로 응용되기 위해서는 부 반응의 억제가 절대적임을 제시할 것이다.

## 2. 실험방법

SnO<sub>2</sub> 박막의 증착을 위하여 r.f. magnetron sputtering 장치를 이용하였다. 박막 증착을 위한 기판으로는 stainless steel이 컬렉터로 증착된 유리를 사용하였다. 이때 유리 위에 증착된 stainless steel 박막은 stainless steel을 타겟으로 직류 스퍼터링을 이용하여 6000 Å의 두께로 제작하였다. SnO<sub>2</sub>의 증착을 위한 타겟은 SnO<sub>2</sub>(Cerac, 99.9%)를 사용하였다. 증착전 초기진공도(base pressure)는  $6 \times 10^{-6}$  Torr였으며, 박막의 증착 과정에서는 Ar/O<sub>2</sub>의 비와 무관하게 MFC(mass flow controller)를 이용하여 진공 시스템의 압력을 약  $3 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하였다. SnO<sub>2</sub> 박막의 증착 전에 공정 가스로 Ar를 200W의 r.f. 출력하에서 약 20분간 유입시켜, pre-sputtering하여 타겟 표면의 오염을 제거하였으며, 증착 시에 100W r.f. 출력 하에서 산소의 분율을 10~50% 범위에서 변화시켰다. 기판의 온도는 300°C로 일정하게 하였으며 증착된 박막의 두께의 균일도를 증가시키기 위하여, 증착시 기판을 10 rpm의 회전 속도를 가지게 하여 회전 시켰다.

증착 후 박막의 표면 구조를 분석하기 위하여 scanning electron microscope(SEM, Hitachi S-4100)과 atomic force microscope(AFM)를 이용하였다. 증착된 박막의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku)를 이용하였다. 전지의 용량 계산을 위한 증착된 박막의 무게 계산을 위하여 증착된 박막의 이론밀도를 6.9 g/cm<sup>3</sup>로 가정하였다. 이는 벌크 SnO<sub>2</sub>의 이론 밀도에 해당한다. 전지의 구성은 리튬foil(Cyprus)을 대극과 참조전극으로, Polyethylene계의 Separator(Ube)를 EC:DMC = 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub>(Merck)에 적서 이를 전해질로 사용하였다. 조립된 전지는 일정한 전류가 유지되는 충전전 장치(Jisang JEC-180)에 연결하여 그 전위값을 일정시간마다 기록하였다. SnO<sub>2</sub> 박막의 전기 화학적 분석을 위한 시료의 준비는 모두 -68.0°C 이하의 이슬점을 갖는 dry room에서 수행되었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

서로 다른 Ar/O<sub>2</sub>비의 분위기에서 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막

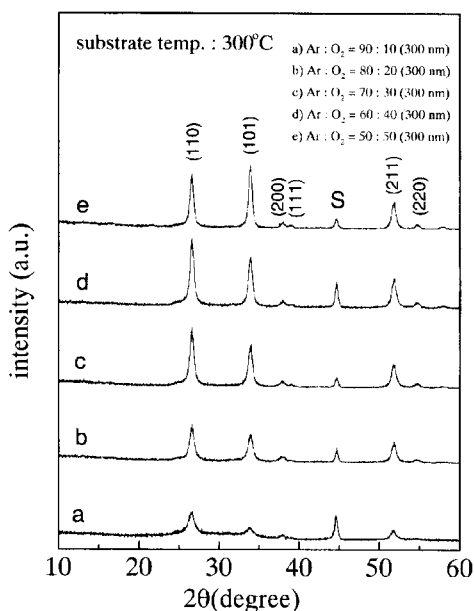


그림 1. XRD patterns of the  $\text{SnO}_2$  films deposited at various Ar/ $\text{O}_2$  ratio. (a) 90:10, (b) 80:20, (c) 70:30, (d) 60:40, and (e) 50:50, S : Stainless steel substrate.

의 결정 특성을 그림 1에 나타내었다.  $300^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $\text{SnO}_2$  박막을 증착할 경우 일반적으로  $\text{SnO}$ 는  $\text{Sn}$ 과  $\text{SnO}_2$ 로 분해되어 결과적으로  $\text{SnO}_x(x < 2)$  박막이 합성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 그림에서 알 수 있듯이 증착된 박막은 Ar/ $\text{O}_2$ 의 비와 무관하게 전부 순수한  $\text{SnO}_2$  박막임을 알 수 있다. 산소의 분압이 증가함에 따라  $\text{SnO}_2$ 의 (110) 및 (101) 면의 피크 세기가 증가하는데, 이는 산소 분압이 증가할수록 증착된 박막의 결정화가 더 유리하기 때문으로 판단된다. 또한 XRD 피크 강도가 시료 내의 상(Phase)의 양에 비례하므로 산소의 분압이 증가함에 따라 증착된 박막 내의  $\text{SnO}_2$ 의 양도 증가하는 것으로 판단된다. Ar/ $\text{O}_2$ 의 비가 50:50으로 증가한 경우 오히려 (110)면의 세기가 감소하고 (101)면의 세기가 증가하며 (110)과 (101) 피크의 비( $I_{(110)}/I_{(101)}$ )가 1보다 작아지는 경향을 나타내고 있다. 이는 스퍼터링 중 발생한 음의 산소 이온이 증착된  $\text{SnO}_2$  박막의 표면을 스퍼터링(resputtering) 하기 때문으로 판단되며, 이로부터 결정구조의 변화를 야기시키는 것으로 판단된다. 이때, 44°에서의 S 피크는 기관으로 사용된 stainless steel을 나타내고 있다.

정량적인 표면 구조의 비교를 위하여 AFM에 의하여

표면 거칠기를 구하였다. 그림 2에 증착된 박막의 3차원 AFM 이미지를 나타내었다. 이때 분석 면적은  $4 \mu\text{m}^2$ 으로 하였다. 전 면적에 대한 증착 박막의 거칠기는 Ar/ $\text{O}_2$ 비가 증가함에 따라 62.0 Å, 58.5 Å, 42.6 Å, 53.0 Å, 66.8 Å의 값을 나타내었다. 즉 산소 분압의 증가에 따라 거칠기가 감소하여 최소값을 가지다 다시 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 XRD의 결과에서 설명한 것처럼 산소 분압의 증가는 플라즈마 내의 산소 음이온의 양을 증가시키며, 이러한 음이온은 기관으로의 가속되며 이때 증착된 박막을 스퍼터링 하는 현상이 나타나게 된다. 일반적으로 플라즈마를 이용한 산화물 박막의 제작 시, 산소 음이온에 의한 스퍼터링에 의한 증착 박막의 표면 거칠기의 증가는 잘 알려진 사실이다. 이 때문에 산소 분압이 40% 이상일 경우 다시 표면의 거칠기가 증가되는 것으로 판단된다. 박막 전지에 있어서 표면 구조는 전지의 성능에 영향을 주며 따라서 박막 제작 중의 표면 구조의 조절은 매우 중요하다.

산소 분압에 따른 증착된 박막의 결정립 크기의 변화를 알기 위하여 증착된 박막의 표면을 SEM에 의하여 관찰하였다(그림 3). Ar/ $\text{O}_2$ 의 비가 90:10인 경우 가장 작은 결정립의 크기를 가지며 이후 서로 다른 산소 분압에서 증착된 박막의 결정립 크기는 서로 거의 동일한 것으로 관찰된다. 또한 모든 박막은 작은 결정을 가지는 커다란 grain들을 형성함을 알 수 있다. 따라서 증착 중 산소의 분압이 증착 박막의 결정립 크기에 영향을 미치더라도 Ar/ $\text{O}_2$ 비가 80:20 이상인 경우 거의 그 영향은 크지 않음을 알 수 있다.

그림 4에 증착된 박막의 첫 번째 및 두 번째의 충방전 곡선을 나타내었다. 비록 산소 분압이 가장 높을 경우 증착된 박막의 용량이 가장 높은 것으로 관찰되지만 첫 번째 사이클에서(전압 범위 0-1.2 V) 증착 조건에 무관하게 모든  $\text{SnO}_2$  박막에서 부 반응이 관찰되고 있다. 이후 두 번째 사이클에서는 첫 번째 사이클에 비하여 현저한 용량 감소를 보여주고 있지만 첫 번째 사이클과 같은 부 반응을 보여주고 있지 않다. 즉 전형적인  $\text{SnO}_2$  고유의 충방전 특성을 보여주고 있다. 이와 같이 첫 번째 사이클에서의 비가역 용량 변화의 원인은 환원 과정에 의한 것으로 알려져 있다. 즉 첫 번째 사이클에서 증착된  $\text{SnO}_2$  박막이 평균 8.4개의 Li와 결합하여  $2\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 의 합금을 만들며 이때 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 비가역 반응의 주요한 원인이다.  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 의 경우 방전시

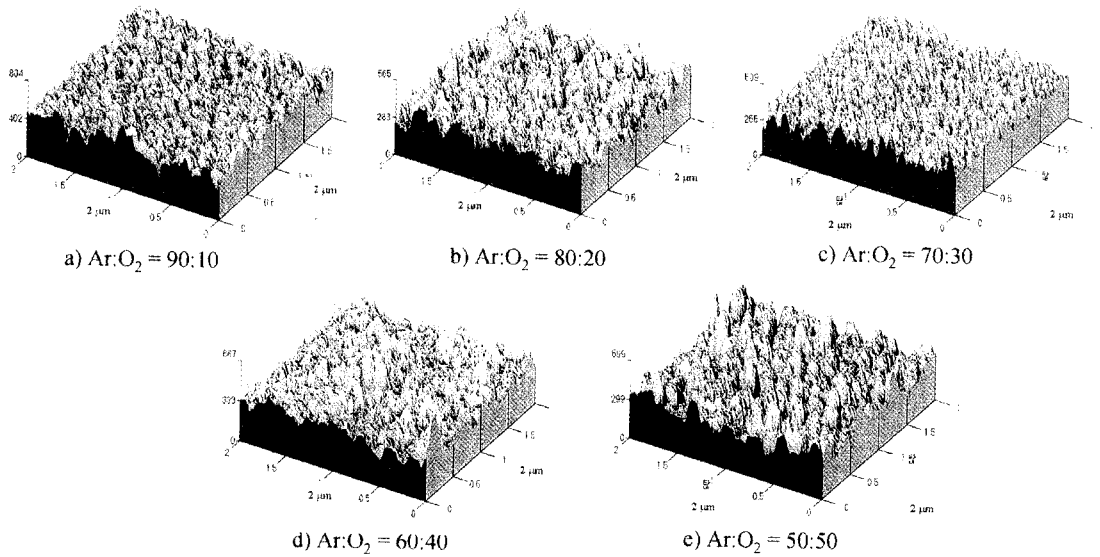


그림 2. Three-dimensional AFM images of the SnO<sub>2</sub> films deposited at various Ar/O<sub>2</sub> ratio.

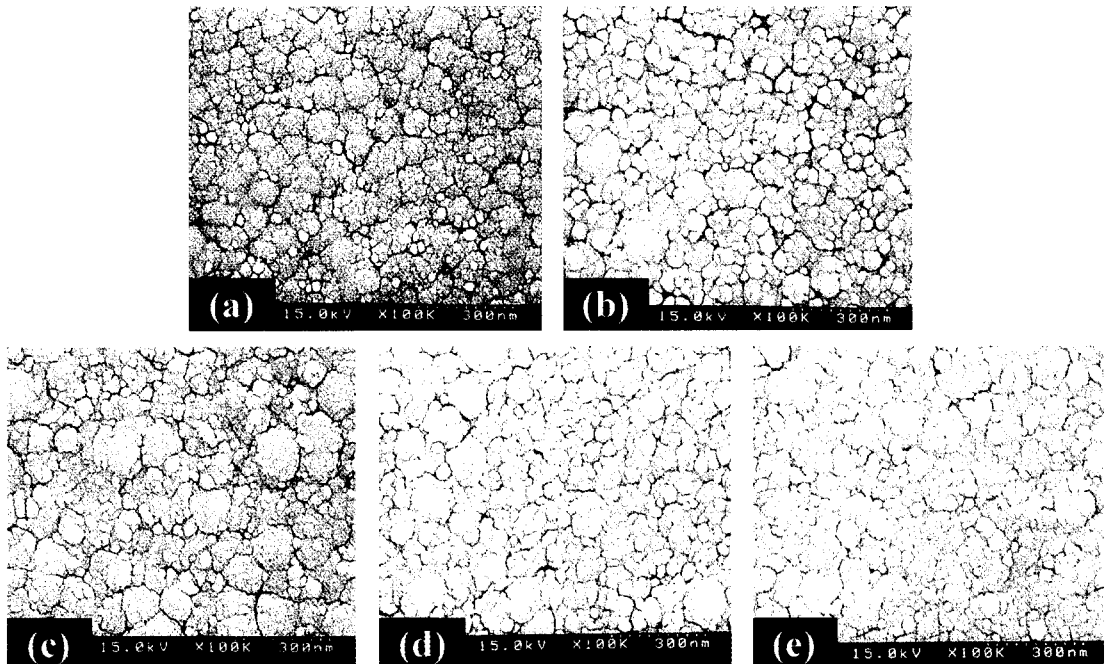


그림 3. SEM surface images of the SnO<sub>2</sub> films deposited at various Ar/O<sub>2</sub> ratio. (a) 90:10, (b) 80:20, (c) 70:30, (d) 60:40, and (e) 50:50.

에 4.4Li 및 금속 Sn으로 분리되는데 [3] 이러한 반응이 전지의 주 가역 반응이다.

증착된 SnO<sub>2</sub> 박막의 사이클 특성을 알기 위하여 0.197 mA의 일정 전류 하에서 200회의 충방전 실험을

수행하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 증착 조건에 무관하게 모든 박막은 첫 번째 사이클 이후 초기 용량의 30% 정도로 감소하였으며 이는 앞에서 설명한 충방전 중에 SnO<sub>2</sub> 박막 내부에 Li<sub>2</sub>O의 생성 때문이다.

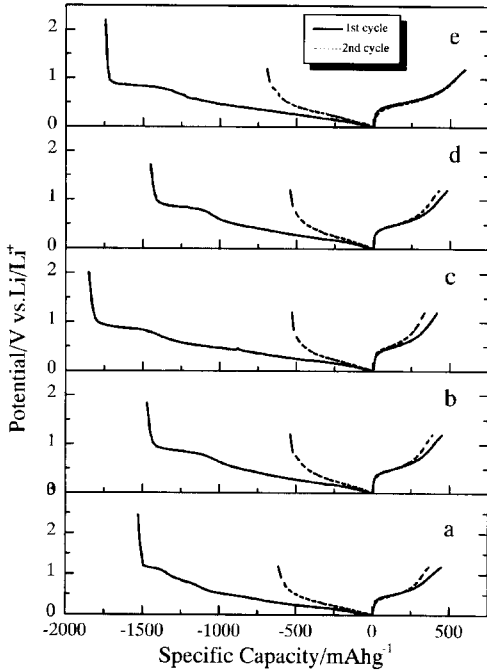


그림 4. The first and second cycle characteristics of the SnO<sub>2</sub> films deposited at various Ar/O<sub>2</sub> ratio. (a) 90:10, (b) 80:20, (c) 70:30, (d) 60:40, and (e) 50:50

약 10번째 사이클 이후 모든 박막이 안정한 용량 특성을 보여주고 있는데, 공통적으로 사이클이 진행됨에 따라 서서히 용량이 감소하고 있음을 알 수 있다. 계속되는 충방전에 의한 용량 감소는 다음과 같이 설명된다. 앞에서 설명한 바와 같이 초기에 부반응 시에 형성된 Sn은 충방전이 진행되는 동안 계속하여 Li 이온과 반응하고 이때 Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub> 및 Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>의 합금 상을 생성한다. 이들 중 Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>와 Li<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>는 anode의 가역적 충방전의 주체로 작용하며 Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>는 비가역 반응의 주상이 된다 [2]. 결국 계속되는 충방전에 의하여 비가역 반응을 일으키는 Li-Sn의 합금 비율이 증가하며 이에 따라 용량의 감소가 일어나게 된다. 그림 5를 보면 Ar/O<sub>2</sub> 비가 50:50인 경우 120회의 사이클까지 가장 높은 용량 값을 가지는데 이는 다음의 두 가지 이유로 해석될 수 있다. Courtney에 의하면 Sn-O계의 경우 산소 함량이 증가할수록 방전 용량이 증가한다 [4]. 앞의 XRD 결과로부터 산소 분압에 관계없이 증착된 박막은 모두 SnO<sub>2</sub>상임을 알 수 있었다. 그러나 증착 중의 산소 분압이 높은 경우 증착된 박막 내의 산소비가 높을 것으로 판단되며 이는 XRD 결과에서 제시한 것

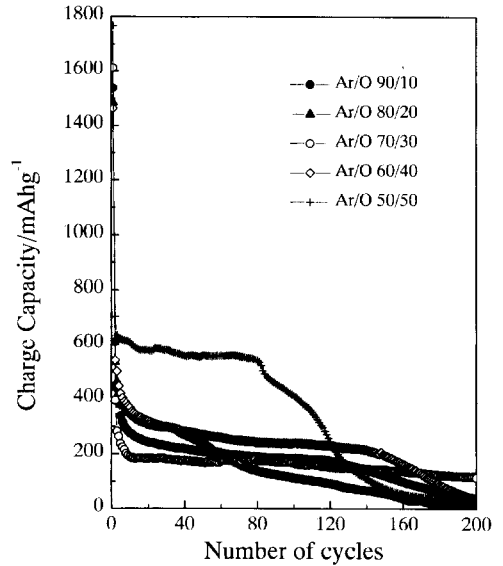


그림 5. Cycle performance of the SnO<sub>2</sub> films deposited at various Ar/O<sub>2</sub> ratio. (a) 90:10, (b) 80:20, (c) 70:30, (d) 60:40, and (e) 50:50.

처럼 증착된 박막 내의 SnO<sub>2</sub>상의 양의 증가를 의미하는 것으로 생각될 수 있다. 한편 그림 2의 AFM 결과를 살펴보면 Ar/O<sub>2</sub>의 비가 50:50인 경우와 90:10인 경우에 증착된 박막의 표면 거칠기가 각각 66.8 Å와 62.0 Å로 가장 높은 값을 갖는다. 표면 거칠기가 클 경우 단위 표면적당의 유효 표면적이 증가하고 이는 전해질과 전극과의 반응면적의 증가를 의미하게 된다. 따라서 이 경우 측정되는 용량 또한 증가하게 된다. 이러한 두 가지의 이유에 의하여 50:50에서 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막이 가장 높은 용량을 갖는 것으로 판단된다. 이 두 가지 요소를 고려할 때 아직까지 어느 것이 더 우세한지의 결론을 내리기는 어렵지만 Ar/O<sub>2</sub>의 비가 90:10과 60:40의 경우를 비교하면 박막내의 산소 함유량의 효과가 더 우세한 것으로 예상된다. SnO<sub>2</sub>를 anode로 응용할 경우 사실상 그 용량은 커다란 문제가 되지 않는다. 그림 5에서와 같이 서로 그 증착 조건이 다르고 따라서 박막의 구조적 특성이 다르게 되어 서로 다른 용량을 가지게 되어도 cathode로 제시되는 다른 물질에 비하여 매우 높은 용량을 보이기 때문이다. 그러므로 SnO<sub>2</sub>를 anode로 이용할 경우 첫 번째 사이클에서의 부 반응을 감소시키고 계속되는 충방전에서의 용량 감소를 최소화시키는 것이 중요하게 된다. 그림 5에서보면 평균적으로 전 사이클에서 가장 낮은 용량 값을 갖는

SnO<sub>2</sub> 박막의 사이클 특성이 가장 좋음을 알 수 있다. 즉, 200회의 증방전 후 다른 조건에서 증착된 박막의 경우 그 용량이 거의 0-50 mAh/g으로 감소한 반면 70:30의 조건에서 증착된 박막의 경우는 100 mAh/g 이상의 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 가역 및 비가역 반응을 일으키는 Li 합금의 생성으로 설명될 수 있다. 즉, 용량이 큰 박막의 경우 가역 반응 합금 뿐 아니라 비가역 합금의 생성이 매우 빠르며 이로 인하여 사이클이 진행되는 동안 용량의 감소 또한 더 증가하게 되는 것으로 생각된다. 그러나 초기 용량이 작은 박막의 경우 상대적으로 비가역 합금의 생성 또한 늦게되어 사이클 특성이 우수한 것으로 판단된다. 그러나, 이러한 설명은 70~140회의 증방전 실험에서 가장 낮은 용량 값을 갖는 박막의 경우에는 적용되지 않는다. 이는 초기의 증방전에서의 용량 값이 사이클 특성을 지배함을 나타내는 것이다. 이는 대부분의 부 반응과 Li<sub>2</sub>O 및 Li 합금의 생성이 초기의 증방전 시에 결정됨과 관련이 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

박막전지의 anode로 응용 가능성이 높은 SnO<sub>2</sub>를 r.f. 스퍼터링을 이용하여 stainless steel 콜렉터 위에 3000Å의 두께로 제작하였다. 박막의 제작 중 Ar/O<sub>2</sub>의 비가 증가함에 따라 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막의 결정성은 증가하였다. 산소 분압이 증가함에 따라 증착된 박막 내의 결정립의 크기가 증가하였으나 80:20 이후로는 거의 변화가 없었다. 플라즈마 내의 산소 음이온의 재스퍼터링 효과에 기인하여 산소 분압이 증가함에 따라서 표면 거칠기 값이 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타

내었다. 증착 조건에 무관하게 모든 박막은 첫 번째 사이클에서 부 반응을 갖는 전형적인 SnO<sub>2</sub> anode의 특성을 보여 주었다. 200회의 증방전 실험에서 SnO<sub>2</sub> 박막의 용량은 Sn-O에서의 산소 함량 및 표면 거칠기에 의존함을 알 수 있다. 증착 조건에 무관하게 SnO<sub>2</sub>는 제시되고 있는 cathode 물질에 비하여 매우 높은 용량 값을 가지며 따라서 가장 중요한 특성은 사이클 안정성이다. 사이클 특성은 초기 증방전 반응에 의하여 결정되며 높은 초기 용량 값을 갖는 SnO<sub>2</sub>보다 낮은 용량 값을 갖는 경우가 더 안정한 사이클 특성을 보여주었다. 따라서 우수한 사이클 특성을 갖는 SnO<sub>2</sub> anode를 이용한 박막 전지가 제작될 경우 박막전지를 초소형 정밀 기기 또는 기억용 반도체 소자의 전원으로 응용하는 것이 가능할 것이다.

#### 참고문헌

- [1] S. C. Nam, Y. H. Kim, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun and K. S. Yun, *Electrochem. & Solid-State Lett.* **2**, 9 (1999).
- [2] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich and D. M. Scheich, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1 (1998).
- [3] I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2045 (1997).
- [4] I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2943 (1997).
- [5] Y. Idota, M. Mishima, M. Miyaki, T. Kubota and T. Miyasaka, *Eur. Pat. Appl.* 651450 A1 950503.
- [6] W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li and L. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 59 (1998).
- [7] Y. Idota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaki, *Science* **276**, 1395 (1997).