

박막 전지용 Pt 도핑 비정질 산화바나듐의 구조적 변화

Structure Evolution of Pt doped Amorphous V₂O₅ Cathode Film for Thin Film Battery

김한기^{*} and ^{***}, 전은정^{*}, 옥영우^{***}, 성태연^{***}, 조원일^{**}, 윤영수^{*}

(Han-Ki Kim^{*} and ^{***}, Eun Jeong Jeon^{*}, Young-Woo Ok^{***}, Tae-Yeon Seong^{***}, Won il Cho^{**}, and Young Soo Yoon.)

Abstract

The r.f. power effect for Pt doping is investigated on structural and electrochemical properties of amorphous vanadium oxide (V₂O₅) film, grown by direct current (d.c.) magnetron sputtering. Room temperature charge-discharge measurements based on a half-cell with a constant current clearly indicated that the Pt doping could improve the cyclibility of V₂O₅ cathode film. Using glancing angle x-ray diffraction(GXRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis, we found that the Pt doping with 10W r.f. power induces more random amorphous structure than undoped V₂O₅ film. As the r.f. power of Pt target increases, large amount of Pt atoms incorporates into the amorphous V₂O₅ film and makes α -PtO₂ microcrystalline phase in the amorphous V₂O₅ matrix. These results suggest that the semiconducting α -PtO₂ microcrystalline phase in amorphous matrix lead to a drastically faded cyclibility of 50W Pt doped V₂O₅ cathode film. Possible explanations are given to describe the Pt doping effect on cyclibility of the amorphous V₂O₅ cathode film for thin film battery

Key words(중요용어): Thin film battery (TFB), amorphous V₂O₅, Short-range order, HRTEM, GXRD.

1. 서론

최근 V₂O₅, LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO와 같은 산화물 박막이 박막 전지의 양극 물질로 각광을 받음에 따라, 많은 연구가 산화물 박막에 집중되어 오고 있다[1-4]. 그 중에서 산화바나듐(V₂O₅)은 우수한 구조적, 전기 화학적 특성 때문에 박막 전지의 양극 물질로 널리 알려져 왔다[1,5-7]. 그러나 박막 전지의 충-방전시 일어나는 Li의 탈-삽입(Intercalation-deintercalation) 때문에 산화바나듐의 구조적 변화가 일어나게 되고, 이로 인해 방전 용량의 감소가

일어나게 된다. 이러한 방전 용량의 감소는 비정질 산화 바나듐을 이용하여 억제할 수 있는데, 이는 Li 탈-삽입시 일어나는 구조적 변화에 대한 저항력이 비정질 산화 바나듐이 결정질 산화바나듐보다 우수하고, 또한 결정질에 비해 불규칙한 확산경로를 많이 가지고 있어 Li의 확산이 수월하기 때문이다[10]. 따라서 고효율, 고성능의 박막전지를 제조하기 위해 선 양질의 비정질 산화바나듐 박막을 성장시키는 것이 중요한 공정이다. 반도체 특성을 가지는 산화바나듐 박막은 반도체공정 기술에서 널리 쓰이고 있는 도핑 공정에 의해 전기적, 구조적 특성이 향상될 수 있는데, 이를 박막 전지의 양극 산화물에도 적용이 가능하다. 초기 산화바나듐 박막의 도핑효과에 대한 연구는 벌크 전지 분야에서 이루어져 왔는데, Sakuri가 처음 비정질 V₂O₅-P₂O₅를 이용하여 P₂O₅의 양에 증가에 따른 산화바나듐의 전기 화학적 특성을 보고 했다[8]. Sakuri는 P₂O₅량이 증가함에 따라 비정질

* 한국과학기술연구원, 박막기술연구센터
** 한국과학기술연구원 연료전지센터
*** 광주과학기술원 (광주광역시 북구 오룡동)
일번지 광주과학기술원 신소재공학과
E-mail:semikhh@matlb.kjist.ac.kr
2000년 8월 15일 접수, 2000년 8월 28일 심사완료

산화바나듐의 구조가 short range order를 가지는 VPO로 상변화가 일어나 전지의 특성이 향상되었다고 설명은 하였으나 구조적 특성에 관한 자세한 연구나 실험 결과를 제시하지 못했다[8]. Hirai 역시 벌크 전지에서 V_2O_5 - TeO_2 system을 이용하여 비정질 특성의 산화 바나듐을 보고했지만, 그들 역시 자세한 구조적 특성을 보고하지 못했다[9]. 특히 박막 전지의 경우 이러한 도핑이나 alloying에 관한 연구는 아직까지 초보적인 단계이고, 박막 전지에서 비정질 박막 구조에 관한 연구 역시 미진한 단계에 머물고 있다.

따라서 본 연구에서는 d.c. 반응성 스퍼터로 성장시킨 비정질 산화 바나듐 박막에 r.f. 스퍼터를 이용하여 Pt을 도핑시켜, 이때 일어나는 구조적, 전기 화학적 특성 변화를 관찰하고, 이를 박막전지의 사이클 특성과 연관시켜 박막 전지의 특성에 영향을 주는 도핑 효과에 관한 기구를 제시하였다.

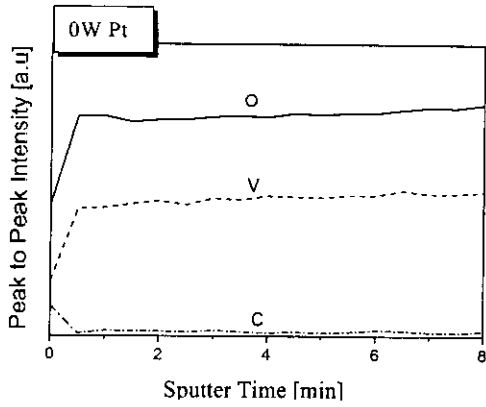
2. 실험방법

Pt이 도핑된 비정질 산화 바나듐 박막을 Pt/Ti이 콜렉터로 증착된 Si(100) 기판위에 증착시켰다. 초기 진공도는 7×10^{-6} torr 이하로 하고, 산화 바나듐 박막을 증착하기 전에 바나듐 타겟 표면에 형성된 산화층을 제거하기 위하여 5 mtorr에서 350W d.c. power로 30분동안 pre-sputter를 시행하였다. Pre-sputter를 시행한 후, O_2/Ar (total 100sccm) 비율 20 %로 고정시키고, 작업압력(Working pressure)을 5 mtorr로 유지하면서 600W d.c. power를 이용하여 상온에서 비정질 산화바나듐 박막을 성장시켰다. 비정질 산화바나듐 박막을 성장시키는 동시에 반응성 r.f. 스퍼터를 이용하여 r.f. power를 10W, 30W, 및 50W로 변화시키면서 Pt을 도핑하였다. Auger electron spectroscopy (AES) depth profile을 이용하여 r.f. power 증가에 따른 비정질 산화바나듐 내의 Pt의 변화량을 관찰하였다. Pt이 도핑된 비정질 산화바나듐 박막의 전기 화학적 특성을 평가하기 위하여 Half cell을 제작하였다. Li 메탈을 anode로 하고 EC: DMC=1:1, 1M $LiPF_6$ 액체 전해질을 사용한 시험 전지를 구성하여 1000회 이상의 정전류 충-방전 시험(Wonatech사 WBCS3000)을 행하였다. 이때 전류 밀도는 $50 \mu A/cm^2$, cut off voltage는 3.6-2.2V로 하여 측정하였다. 공기 중의 수분과 불순물의 영향을 배제하기 위해 모든 Half-cell 제작은 dry room에서 행하였다. Pt 도핑량의 변화에 따른 비정질 산화바나듐 박막의 구조적 특성 변화를 분석

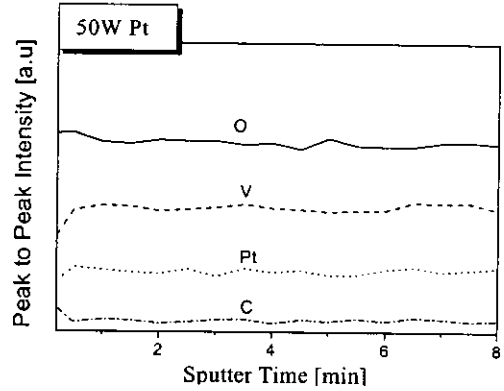
하기 위하여 glancing angle x-ray diffraction (GXRD)와 high resolution transmission electron microscopy (HRTEM: JEOL 2010) 분석을 실시하였다. 또한 atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 Pt 도핑 power의 변화에 따른 표면상태와 morphology를 측정하여 이를 전지 특성과 연관시켜 설명하였다.

3. 결과 및 고찰

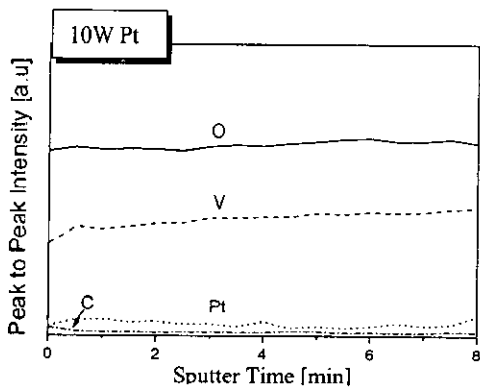
그림 1은 Pt의 r.f. power의 변화에 따른 비정질 산화물 박막의 AES depth profile 결과이다. 그림 1 (a)에서 알 수 있듯이 Pt을 도핑하지 않았을 경우, 박막 내에 산소만이 존재함을 알 수 있었다. 그러나, 10W의 r.f. power를 이용하여 Pt을 도핑할 경우(그림 1 (b)), 적은 양의 Pt이 비정질 산화바나듐 박막 내에 존재함을 알 수 있다. Pt의 r.f. power를 30W로 증가시킬 경우, 10W로 도핑했을 때와 큰 차이는 없으나, 역시 Pt이 비정질 산화 바나듐 내에 존재함을 알 수 있다. 그러나 r.f. power를 50W로 증가시킬 경우, 더 많은 양의 Pt이 비정질 산화바나듐 내에 존재하게 되는데, 이는 V-O결합 이외에 Pt-O 결합이 일어날 수 있음을 나타낸다. 정확한 조성비를 알아보기 위해 Rutherford backscattering spectrometry (RBS)분석을 한 결과 도핑을 하지 않은 경우, $V_{2.0}O_{4.76}$ 의 조성을 나타내었다. Pt을 도핑한 산화바나듐 박막의 경우 r.f. power가 증가함에 따라 Pt의 조성이 $Pt_{0.01}V_{2.0}O_{4.76}$ (10W Pt doped V_2O_5), $Pt_{0.172}V_{2.0}O_{4.54}$ (10W Pt doped V_2O_5)와 $Pt_{2.27}V_{2.0}O_{9.1}$ (50W Pt doped V_2O_5)로 증가함을 알 수 있었다. 50W r.f. power로 Pt을 도핑한 비정질 산화바나듐 박막의 경우, 다른 시료와 달리 더 높은 산소의 조성을 나타내는데 이는 AES depth profile의 결과에서 예상한 것과 마찬가지로 상당량의 Pt-O의 결합이 존재함을 나타낸다. 그림 2는 Pt의 r.f. power증가에 따른 산화바나듐 박막의 방전용량의 변화를 나타낸다. 도핑하지 않은 산화바나듐 박막과 비교해 볼 때, Pt이 도핑된 산화 바나듐 박막이 월등히 향상된 사이클 특성을 나타냄을 알 수 있다. 초기 영역에서 나타나는 급격한 방전량의 감소는 초기 Li의 탈-삽입시 산화바나듐에서 빠져 나오지 못한 Li 때문에 일어난다. Pt이 도핑된 산화바나듐 박막 중에서 특히 10W의 r.f. power로 도핑된 산화 바나듐 박막이 가장 뛰어난 사이클 특성을 나타내는데, 이는 Pt의 r.f. power의 변화에 산화 바나듐의 구조적, 전기 화학적 특성이 영향을 받기 때문이다. 10W 이상의 r.f. power (30W, 50W)를 이용하여 Pt을 도핑하는 경우,



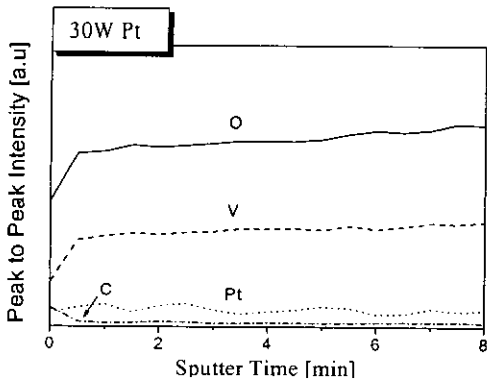
(a)



(d)



(b)



(c)

그림 1. AES depth profile of (a) undoped V_2O_5 film and Pt doped V_2O_5 film with (b) 10W, (c) 30W, (d) 50W r.f. power

사이클 특성의 저하가 10W로 도핑한 산화 바나듐에 비교하여 크게 일어나게 되는데, 이는 비정질 산화 바나듐 박막 내에 존재하는 Pt이 다른 상을 형성시켜 구조적, 전기 화학적 특성에 영향을 주었기 때문이다. Pt의 r.f. power 변화에 따른 비정질 산화 바나듐 박막의 구조적 특성변화를 알아보기 위해 GXRD 분석을 실시하였다.

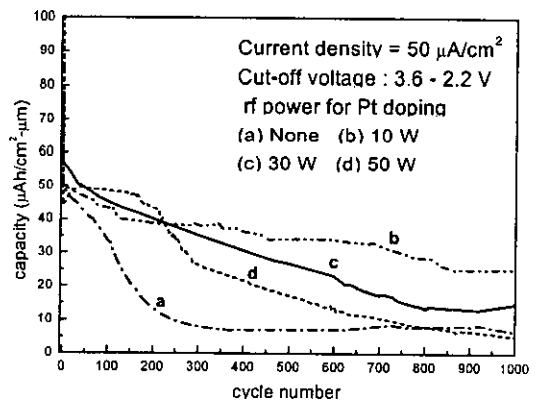


그림 2. Discharge capacities of amorphous V_2O_5 film with different r.f. power.

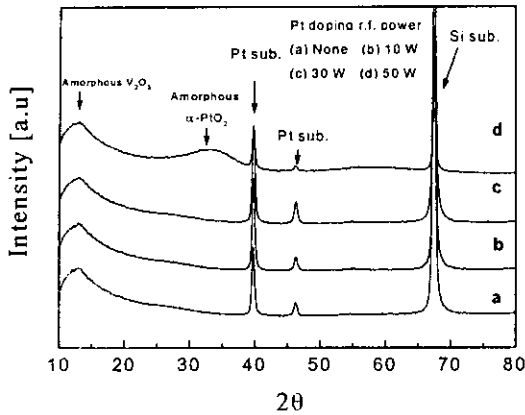
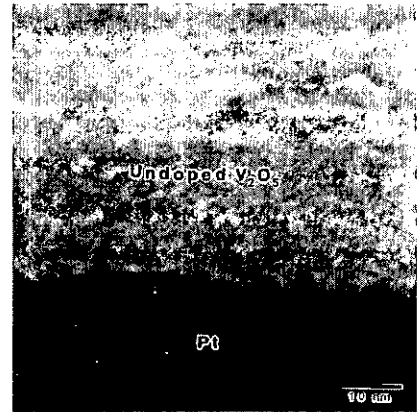
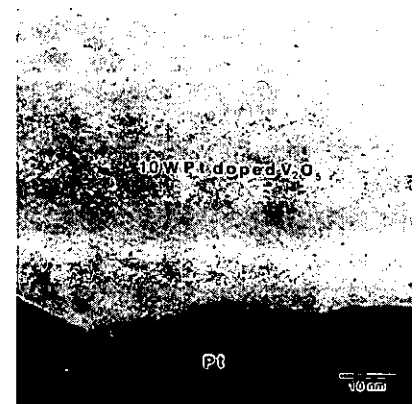


그림 3. The glancing angle x-ray plots of amorphous V_2O_5 film with different r.f. power

그림 3은 Pt의 r.f. power 변화에 따른 산화 바나듐 박막의 GAXRD 분석 결과이다. 일반적인 XRD를 이용하여 $\theta-2\theta$ scan을 할 경우, 기판 peak의 강도가 산화 바나듐 peak 강도보다 훨씬 크기 때문에 산화바나듐 박막에서 일어나는 구조 변화를 정확히 분석할 수 없어, 기판 peak 효과를 낮출 수 있는 GAXRD 분석을 실행하였다. 그림 3의 GAXRD 결과에서 알 수 있듯이 도핑하지 않은 산화 바나듐 박막은 비정질 상태로 존재함을 알 수 있었다. 적은 양의 Pt를 (10W, 30W) 도핑할 경우, 도핑하지 않은 산화 바나듐 박막과 비교해 볼 때 큰 변화를 보이지 않고 있는데, 이는 Pt이 캐리어 dopant로 작용하고 있음을 말해 주고 있다. 그러나 r.f. power를 50 W로 증가시킬 경우, 비정질 α -PtO₂ peak이 나타나는데 이는 증착 시 Pt-O가 반응하여 반도체 특성을 가지는 α -PtO₂ 상을 비정질 산화 바나듐 박막 내에 형성시켰음을 말해 준다. 더 자세한 구조 분석적 특성 변화를 관찰하기 위하여 HRTEM 분석을 실시하였다. 그림 4 (a)에 나타나듯이 도핑을 하지 않은 경우, grain boundary나 다결정 특성을 가지지 않는 균일한 비정질 특성의 산화 바나듐 박막을 나타낸다. 그러나, 그림 5 (a)의 도핑하지 않은 비정질 산화 바나듐 박막의 TED pattern에서는 희미한 링이 나타나는데, 이는 산화 바나듐 박막이 short range order를 가지고 있기 때문이다. 이러한 short range order 특성은 Li의 trap site로 작용할 수 있어 그림 2에 나타난 것과 같이 방전용량의 감소에 주된 영향을 주게 된다. 이와 비교해 10W의 r.f. power로 Pt을



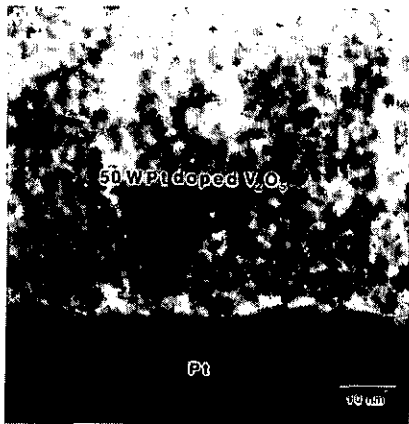
(a)



(b)



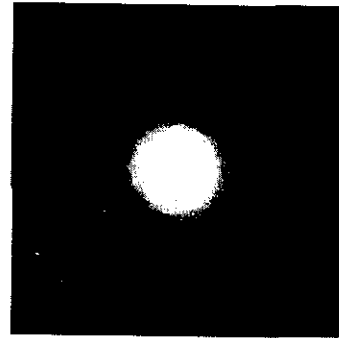
(c)



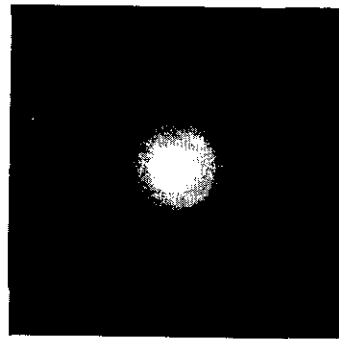
(d)

그림 4. Cross-sectional TEM images of the amorphous V_2O_5 film: (a) 0W(undoped sample), (b) 10W, (c) 30W, and (d) 50W Pt doped sample.

도핑한 산화바나듐의 경우 cross section(그림 4(b))에서는 큰 차이가 없으나 TED pattern(그림 5(b))에서는 차이가 나는 것을 발견할 수 있다. 그림 5(a)에 short-range order를 나타내는 희미한 링이, 10W로 Pt을 도핑하게 되면 사라지게 되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 TED pattern의 차이는 비정질상의 무질서도(degree of disorder)의 차이에서 기인하게 된다. 이는 10W의 r.f. power로 도핑된 Pt가 캐리어 dopant로 작용할 뿐 아니라 구조의 무질서도를 증가시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 무질서도가 증가된 비정질 산화 바나듐의 경우, Li의 탈-삽입시 일어나는 구조적 변화에 대한 저항이 클 뿐더러, Li이 빠르게 확산할 수 있는 확산 통로(Diffusion path)를 제공할 수 있기 때문에 그림 2에서 나타난 것과 같이 10W r.f. power로 도핑된 산화바나듐 박막이 가장 우수한 사이클 특성을 가지게 된다[10]. 그림 6은 Pt의 r.f. power를 50W로 증가시켜 성장시킨 산화바나듐의 HRTEM 결과로서, GXRD에 나타나지 않은 α -PtO₂ microcrystalline이 비정질 matrix에 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 즉 GXRD 분석에서 분해능의 한계로 microcrystalline 특성의 peak이 나타나지 않았지만, HRTEM 분석에서 나타난 것과 같이 결정질의 α -PtO₂ microcrystalline이 matrix에 형성되어 산화바나듐의 특성에 영향을 주



(a)



(b)

그림 5. Comparison of TED patterns between the undoped V_2O_5 film and 10W Pt doped V_2O_5 film.

게 된다. 산화바나듐 matrix에 형성된 α -PtO₂ microcrystalline은 반도체 특성을 가지는 것으로 알려져 있는데[11], 낮은 r.f. power (10W-30W)에서는 dopant로 작용하던 Pt이 높은 r.f. power에서는 α -PtO₂ microcrystalline을 형성해 산화 바나듐 박막의 전자 이동도에 영향을 주게 되고 이로 인해 전지 특성이 영향을 받게 된다. 그러나, α -PtO₂ 상이 형성됨에도 불구하고 도핑을 하지 않았을 때 보다 더 향상된 사이클 특성을 보이는데 이는 균일하게 분포되어 있는 α -PtO₂ microcrystalline이 Li 탈-삽입시 일어나는 산화바나듐의 부피 팽창을 완화시켜주는 역할을 하기 때문이다(Volume buffering effect). 그림 7은 Pt의 도핑량의 증가에 따른 표면의 morphology 변화를 AFM을 이용하여 측정된 거칠기의 결과이다. 초기 도핑을 하지 않았을 경우, 5Å 이상의 rms 거칠기를 가지던 산화바나듐이, 10W r.f. power를 이용



그림 6. Magnified HRTEM image of Pt doped amorphous V_2O_5 film with 50W r.f. power. Arrow indicate the α - PtO_2 microcrystalline, formed at amorphous V_2O_5 film matrix.

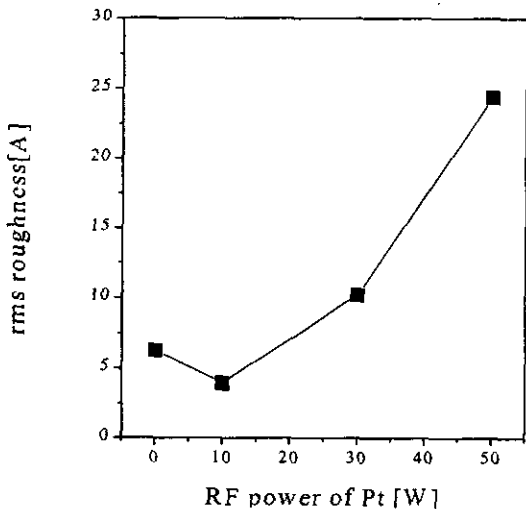


그림 7. Variation of rms roughness with increasing Pt r.f. power.

하여 Pt를 도핑하였을 경우, 5Å 정도의 평탄한 표면을 형성하게 된다. 이러한 평탄한 표면은 양극물질과 electrolyte간의 계면 저항을 낮춰줄 수 있기 때문

에 보다 향상된 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 그러나 10W 이상의 power로 Pt를 도핑할 경우, 다공질의 α - PtO_2 상의 형성에 의해 표면의 rms 거칠기가 증가하게 된다. 이러한 거칠기의 증가는 electrolyte과 산화바나듐 박막의 계면에서 계면저항을 증가시키는 요인으로 작용해 박막전지의 사이클 특성을 저하시키게 된다.

4. 결론

GXRD 와 HRTEM 분석을 이용하여 Pt 도핑이 비정질 산화바나듐 박막의 구조적, 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 산화 바나듐의 사이클 특성이 Pt의 r.f. power에 의존하는 것을 발견하였는데, 이는 10W의 power에서 도핑된 Pt는 dopant 역할을 할 뿐 아니라, 비정질 산화바나듐의 무질서도를 증가시켜 사이클 특성에 영향을 주기 때문이다. 그러나 50W r.f. power에서 도핑된 Pt은 반도체 특성의 α - PtO_2 상을 형성시켜 산화 바나듐의 전기적 특성의 저하시킴으로써 사이클 특성을 악화시켰다. Microcrystalline 형태로 균일하게 분포되어 있는 α - PtO_2 상은 산화 바나듐 박막의 전기적 특성을 저하시키지만, Li 탈-삽입시 일어나는 부피 변화에 대한 저항 역할을 함으로써 도핑하지 않은 산화 바나듐의 사이클 특성보다는 향상된 특성을 나타내었다. 또한 Pt 도핑이 산화바나듐 박막의 surface morphology에도 영향을 주는데, 10W의 약한 r.f. power로 도핑하였을 경우, 평탄한 표면을 얻을 수 있었지만 r.f. power가 10W 이상으로 증가할 경우, surface morphology가 증가하게 되는 것을 알 수 있었다. 이러한 표면 상태 역시 박막 전지의 사이클 특성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 K2000 과제와 BK21 과제의 지원에 의해 수행되었고 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1]. M. Baba, N. Kumagai, H. Kobayashi, O. Nakano, and K. Kishidate, *Electrochemical and Solide-State Letters*, 2, 320, (1999).
- [2]. N. J. Dudney, J. B. Bate, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, and S. A. Hackney. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2455(1999).
- [3]. J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F.

- X. Hart, H. P. Jun, and S. A. Hackney. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000).
- [4]. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, and J. Yamaki, *Solid state ionics*, **80**, 261 (1995).
- [5]. 전은정, 신영화, 남상철, 조원일, 윤영수, 한국전기전자재료학회지, **12**, 1019 (1999).
- [6]. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and Xiaohua Yu, *Solid state ionics*, **70/71**, 619 (1994).
- [7]. Ji-Guang Zhang, Jeanne M. McGraw, John Turner, and David Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1630 (1997).
- [8]. Yoji Sakurai, and Jun-ichi Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 791, (1988).
- [9]. Toshiro Hirai, Shigeto Okata, and Jun-ichi Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3163, (1989).
- [10]. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu, and S. D. Jones, *Solid state technology*, **59**, (1993).
- [11]. Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2092 (1999).