

R.F. Magnetron Sputtering을 이용한 리튬이차전지 부극용 $\text{Sn}_{1-X}\text{Si}_X\text{O}_2$ 의 제조 및 특성

이상현[†] · 박건태 · 손영국

부산대학교 무기재료공학과

(2002년 1월 19일 접수; 2002년 3월 22일 승인)

Fabrication and Characterization of $\text{Sn}_{1-X}\text{Si}_X\text{O}_2$ Anode for Lithium Secondary Battery by R.F. Magnetron Sputtering Method

Sang-Heon Lee[†], Keun-Tae Park and Young-Guk Son

School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received January 19, 2002; Accepted March 22, 2002)

초 록

리튬 이차전지용 부극재료로 미량의 실리콘을 첨가된 주석산화물 박막을 R.F. magnetron sputtering법을 이용하여 제조하였다. 실리콘의 첨가로 인해 주석의 산화상태를 감소시켜서 첫 번째 충방전 동안 비가역성을 감소시키는 전기 화학적 결과를 얻을 수 있었다. 주석 산화물 박막의 결정 배향성은 기판온도가 올라감에 따라서 (110), (101), (211) 면들이 성장하였다. 합성된 박막은 기판온도가 300°C이고 Ar:O₂의 비가 7:3일 때, 700 mAh/g의 에너지 밀도를 가지며 가장 좋은 가역성능을 보여주었다.

ABSTRACT

Tin oxide thin films doped with silicon as anodes for lithium secondary battery were fabricated by R.F. magnetron sputtering technique. The electrochemical results for lithium secondary battery anodes showed that addition of silicon decreases the oxidic state of tin, and, hence, reduced the irreversible capacity during the first discharge/charge cycle. The (110), (101), (211) planes were grown with increasing substrate temperatures. The reversible capacity of thin films fabricated in conditions of 300°C substrate temperature and 7:3 Ar:O₂ ratio was 700 mAh/g.

Key words : SnO_2 , R.F. magnetron sputtering, Lithium secondary battery

1. 서 론

최근 전자산업의 발달을 통해 전자 기기의 메모리 양이나, 소모전력을 낮추는 기술들은 어느 정도 가시적으로 이루어지고 있으나 상대적으로 전원의 크기는 아직까지 줄어들지 않고 있어 전자기기의 소형화에 문제점으로 제시되고 있다. 1991년 Sony사¹⁾에 의해 개발된 리튬이차전지의 경우는 Ni-Cd나 Ni-MH 이차전지에 비해 에너지 밀도와 출력 전압이 높은 장점이 있으나 분말형태의 전극 활물질과 액상 전해질을 사용하기 때문에 전해질의 누수와 열적 안정성, 전원의 크기 감소에 한계가 있다. 이를 해결하기 위해 고체전해질을 도입하여 차세대 전지로 불리는 전고상박막전지로의 활로가 시작되었다. 리튬박막전지는 고체전해질의 사용으로 열적 안정성이 우수하며, 전해질의 오염이나 누수가 없고 작동 중 가스발생이 없는

장점을 갖고 있으나, 유기용매전해질을 사용할 때 보다 리튬이온의 전도도가 상당히 낮기 때문에 전해질을 박막화하여 이온학산거리를 줄여 전지의 저항을 낮추어 사용하고 있다. 또한 이런 박막전지는 각 구성요소인 음극, 양극, 고체전해질, 접전체 등의 박막형태로의 증착이 가능하므로 다양한 전지의 크기와 모양을 구현할 수 있고 IC processing과 같은 공정으로 제작 가능하므로 모든 공정이 일괄 공정으로 이루어 질 수 있다. 이러한 장점들로 인해 리튬박막전지의 연구 개발이 진행²⁾되고 있으나, 아직도 전극물질의 개량 및 대체 전극물질의 개발³⁾ 등의 문제점이 지적되고 있다.

본 실험에서는 리튬이차박막 전지의 음극재료로 쓰이는 카본전극⁴⁾을 대체할 수 있는 새로운 물질로 대두^{5,6)}되고 있는 SnO_2 에 실리콘을 첨가(6 at%)하여 $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 타겟을 제조하고,⁷⁾ 이 박막을 여러 가지 공정변수로 증착하여 박막의 물성과 음극특성을 연구하였다. 그 중 증착 시 부피변화로 인한 막의 들뜸 현상을 줄여줄 수 있는 최

[†]Corresponding author : hdback@wow.hongik.ac.kr

적의 $\text{Ar}:\text{O}_2$ 의 비율에 대해 연구하였으며, 증착중 기판온도가 박막전극의 전기 화학적 특성에 미치는 영향과 여러 가지 전압 범위에 따른 충방전 특성에 대하여 조사하여 $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 박막의 전기 화학적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

출발물질로 SnO_2 (Junsei, 99.9%) 94 at%와 Si powder (Junsei, 99.9%) 6 at%를 청량한 후 에탄올과 ZrO_2 ball을 넣어 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 원료분말을 건조기에서 100°C의 온도로 24시간 동안 건조한 후, 이를 분쇄하여 750°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 분쇄하여 결합제로 PVA를 소량 첨가하여 상온에서 200 kgf/cm²로 일축가압으로 성형한 후 1000°C에서 2시간 동안 소결(승온 및 냉각 : 4°C/min)하여 지름 2 inch, 두께 7 mm의 target을 제작하였다. 전체적인 타겟 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

증착시 기판은 마이크로 슬라이드 유리(micro slide glass, 76 mm × 26 mm × 1 mm, Matsunami, Japan) 또는 SiO_2 (3000 Å)/Si를 사용하였고, 시편의 세척은 표면의 불순물이나 유기물을 제거하기 위해 ethylalcohol, aceton 등으로 용액내에서 초음파 세척을 거친 후 드라이로 건조한 즉시 챔버내에 삽입하였다.

Collector로서 Pt를 사용하였는데, Pt는 전기적 물성은 우수하나 상온에서 증착할 경우 타금속에 비해 부착성이 상대적으로 떨어지기 때문에, 부착성 증대를 위해 먼저 Ti를 기판층과 Pt층 사이에 증착하였다.

$\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 박막은 이 Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/micro slide glass(또는 SiO_2/Si) 구조의 기판위에 R.F. magnetron sputtering을 이용하여 증착하였다.⁸⁾ 기판의 온도는 300°C로 고정하여 10분 이상 유지한 후, MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 산소와 아르곤의 양을 조절했다. 각각의 전극은 기체분위기를 Ar only, Ar: O_2 (9:1), Ar: O_2 (8:2), Ar: O_2 (7:3)로 하여 제작하였고, 기판의 온도는 상온, 100°C, 200°C,

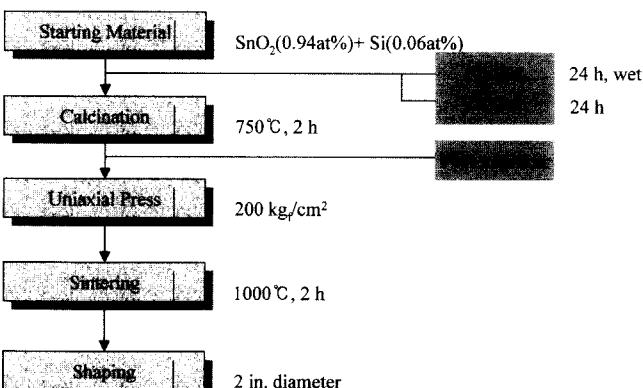


Fig. 1. Flow chart for the synthesis of target.

300°C로 변화를 주어 증착시켰다. 전기 화학적 실험용 시편은 두께가 3000 Å이 되도록 증착시키고 XRD용은 10000 Å의 두께가 되도록 증착시켰다.

박막의 결정화를 조사하기 위해 XRD분석을 (D/MAX형, Rigaku, Japan)을 행하였다. 이때 사용한 X-선은 32.5 kV, 25 mA, Ni 필터를 사용한 CuK α 선이며, 회절조건은 주사 속도 12°/min의 조건으로 20°~70°(20)까지 측정하였다.

$\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 박막의 전기 화학적 특성분석을 위해 전해질로는 고유전율용매로서 EC(Ethylene Carbonate, Aldrich, 99%)와 저점도 용매로서 DEC(Diethylene Carbonate, Aldrich, 99%)를 1:1의 부피비로 혼합한 후 1 M의 LiClO₄를 넣어 1 M LiClO₄/EC,DEC를 사용하였고, 순환전류전위법을 행할 때는 따로 격리막 없이 전극으로 reference 전극과 counter 전극으로 Li ribbon(Aldrich, 99.98%)을 잘라서 0.1 mm 두께의 Ni(Aldrich, 99.98%) 접전극의 양면에 압착하여 사용하였다. 그리고 working 전극에는 글라스 위에 제조된 $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 를 이용하였다. 그리고 충방전 실험을 위해서는 음극특성만을 평가함을 목적으로 했기 때문에 $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 음극 박막 자체만을 평가했다. 따라서 충방전 특성을 분석하기 위해 리튬 리본과 증착된 박막만을 이용한 half cell test를 실시하였다. 전지를 구성하는 모든 작업은 고순도의 Ar 분위기의 Glove box 내에서 실행하였다.

박막전극의 전기 화학적 특성을 평가하기 위하여 아르곤 분위기의 Glove box 내에 구성된 Li/1 M LiClO₄ in EC, DEC/ $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ 형태의 전지를 Potentionstat/Galvanostat (EC & G PAR Model 263A, EG & G Co, USA)에 연결하고 전압구간 0.0 V에서 1.3 V까지 순환전류전위법을 행하였다.

제조된 반쪽 전지는 MacCor 4000을 이용하여 cut-off 전압을 0.0 V에서 최대 1.2 V까지 변화를 주어 충방전 실험을 행하였다. 충방전 실험은 고순도의 아르곤 분위기의 글로브 박스내에서 이루어졌다.

실험조건에 따라 각각 5회와 10회 충방전 전후의 전극 표면에서의 미세 구조 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-5400, Japan)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성한 타겟의 특성

Fig. 2은 1000°C에서 소결한 타겟 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 먼저 SnO_2 와 Si분말을 습식혼합하고 건조 후에 하소, 성형, 소결, 순으로 제작된 타겟들의 X-선 회절분석 그림에서 전 구간에 걸쳐 SnO_2 의 피크들이 관찰되었으며, 제 2상의 피크는 관찰되지 않았다. 특히 주피크인 (110), (101), (211)면이 주로 고르게 성장한 것을 관찰할 수 있었다.

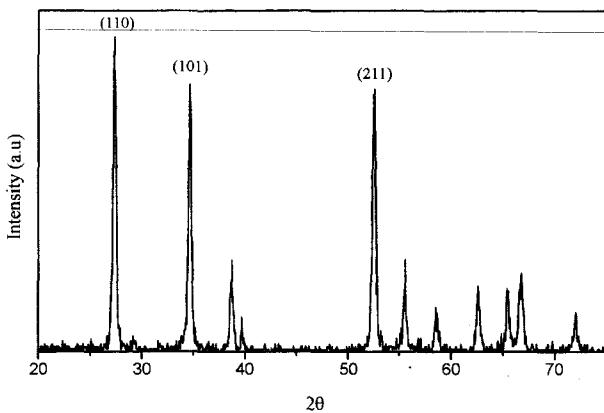
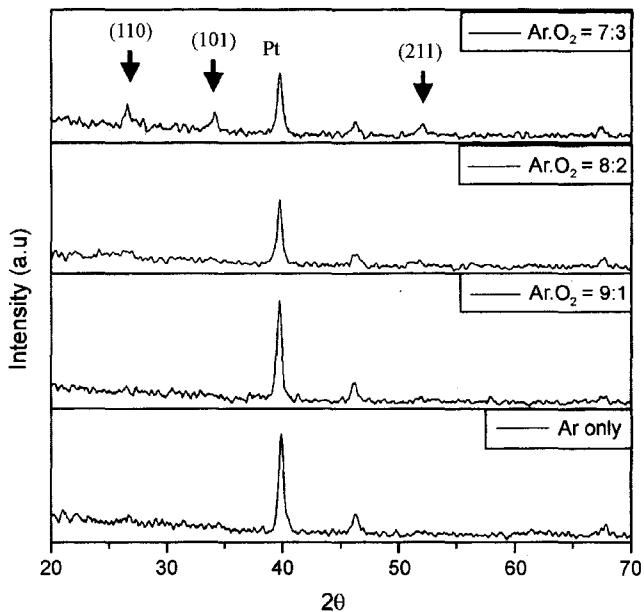


Fig. 2. The XRD pattern of target.

Fig. 3. The XRD patterns of samples with various contents of Ar:O₂.

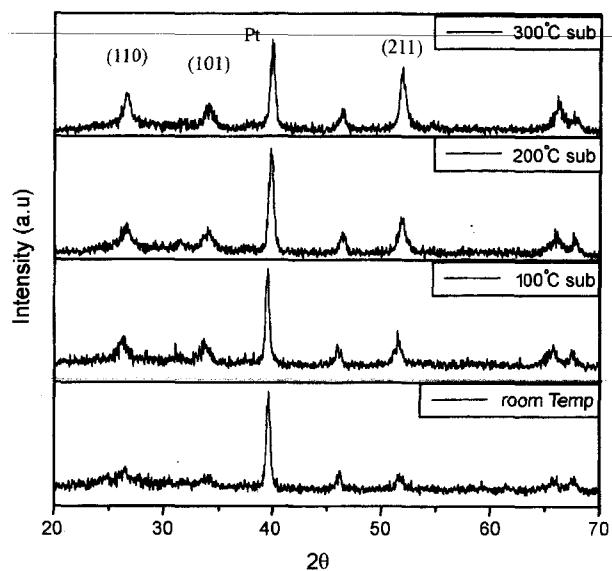
3.2. 증착변수에 따른 박막의 증착 거동

3.2.1. 스퍼터링 가스의 산소분압 영향

R.F. 전력은 120 W, 증착압력 10^{-3} Torr, 기판온도는 상온에서 공정가스의 비율을 Ar only, Ar:O₂=9:1, Ar:O₂=8:2, Ar:O₂=7:3으로 변화시키면서 30분 동안 증착한 박막의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그럼에서와 같이 산소의 양이 많아짐에 따라 피크가 크고 날카로워지는 것을 볼 수 있으며 산소가 적어짐에 따라 작은 피크들이 조금씩 사라지는 것을 볼 수 있었다. 이는 산소의 양이 적어짐에 따라서 박막의 구조가 비정질화 됨을 알 수 있었고, 또한 그것은 피크가 넓게 나타났다.

타겟 분말의 경우 (110)면의 피크가 주피크로 되어 있는데, 여기서도 우선적으로 (110)면의 피크가 먼저 성장

Fig. 4. XRD patterns of Sn_{0.94}Si_{0.06}O₂ thin films deposited at various substrate temperatures.

함을 볼 수 있다. 이것은 박막의 성장이 우선방위가 있는 것으로 생각된다. 그러나 너무 많은 산소의 주입은 박막의 결정화도 및 결정립의 크기와 표면 미세구조의 변화가 발생하며, 산화정도가 바뀌고 산소의 양이 증가하면 오히려 충방전시 형성되는 Li₂O의 형성으로 인한 비가역적 용량이 증가할 것이다.

3.2.2. 기판 온도에 따른 영향

R.F. 전력 120 W, 공정가스로는 Ar:O₂=7:3, 증착압력 10^{-3} Torr의 조건에서 기판온도를 상온에서 100°C, 200°C, 300°C까지 순차적으로 변화시키면서 60분 동안(1 μm) 증착한 박막의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

일반적으로 형성되는 박막의 결정성은 기판에 도달하는 입자들의 에너지에 의한 표면이동도와 기판의 온도 등에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다. 이러한 진공증착 중 기판을 가열할 때 예상되는 문제점은 낮은 융점의 재료가 자신의 융점보다 훨씬 높은 온도의 기판에서 재 증발되어 증착막의 조성에서 그 원소가 결핍될 가능성이 있다는 것이다. 여기서는 주석이 휘발성이 있기 때문에 기판온도를 비교적 낮은 온도인 300°C 범위까지만 실험을 하였다. 기판온도가 증가함에 따라 (110)면과 (101)면, (211)면의 성장이 두드러짐을 볼 수 있다.

또한 기판온도에 따른 대략적인 방전용량 및 충방전 사이클 특성을 예상하기 위해서 순환전위전류법을 충전 전압 상한 1.3 V, 방전 전압 하한 0.0 V로 고정하여 3회동안 사이클링 시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. (a)는 기판온도를 가하지 않고 상온에서 증착한 박막의 사이클 특성 결과로서 첫 번째 사이클중 0.85 V에서 약간의 비가역성을 가지는 최대 환원피크가 보이지만 두 번째, 세 번째

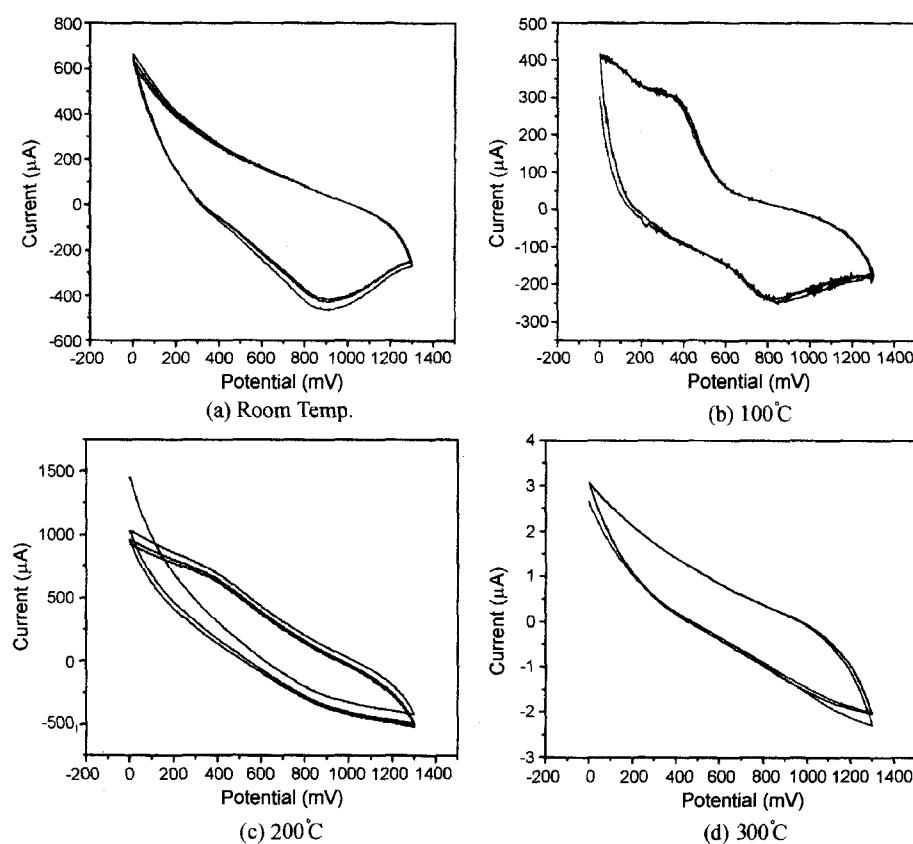


Fig. 5. Cyclic voltammogram of $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ electrode deposited at various temperatures. Potential range : 0.0 ~ 1.3 V, Scan rate : 2 mV/sec.

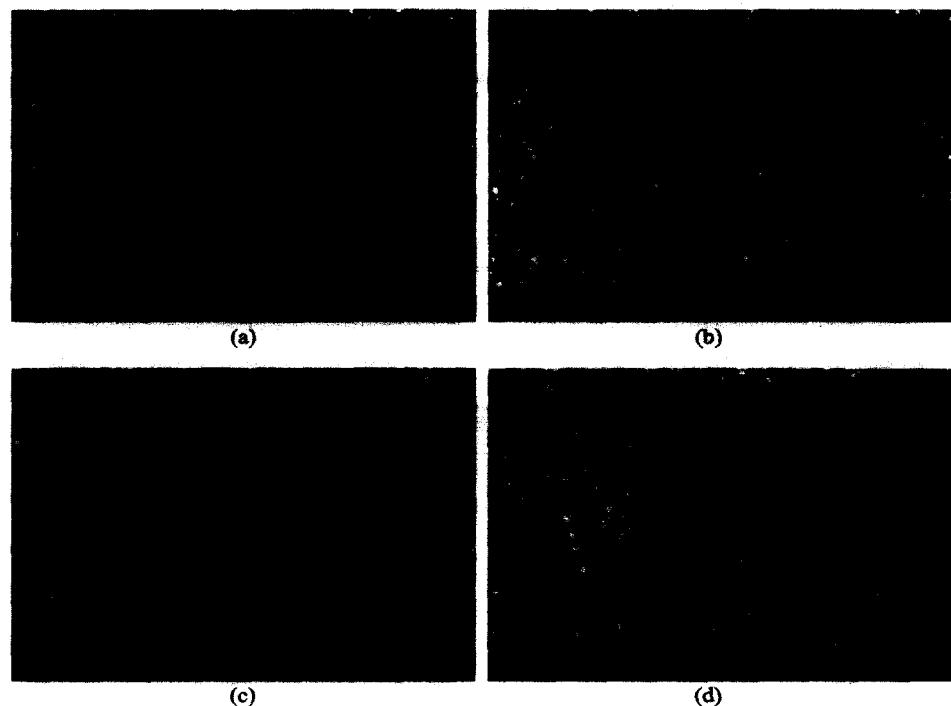


Fig. 6. SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ thin film surface deposited at various substrate temperatures : (a) room temp (b) 100°C (c) 200°C (d) 300°C .

사이클에서는 거의 변화 없이 가역적으로 거동하는 것을 볼 수 있다. 또한 첫 번째와 두 번째, 세 번째 사이클동안의 비가역성도 그다지 크지 않음을 볼 수 있다. 대략적인 용량은 $98.07 \mu\text{Ah}/\text{mg}$ 으로 측정되었다. (b)는 기판온도를 100°C 로 주어 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 앞서의 상온에서 증착한 경우와 거의 유사하게 0.85 V 부근에서 최대 환원피크가 나타나고, 0.4 V 부근에서 최대 산화피크가 나타났다. 여기선 상온에서 증착할 때보다 더 큰 용량인 $111.11 \mu\text{Ah}/\text{mg}$ 이 측정되었다. (c)은 기판온도를 200°C 로 주어 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 전체적으로 선형적인 반응을 보였으며 용량은 앞서의 상온에서와 기판온도 100°C 에서의 용량보다 약간 큰 $135.69 \mu\text{Ah}/\text{mg}$ 가 측정되었다. 이는 전체적인 CV곡선에서도 볼 수 있듯이 기판온도가 올라갈수록 용량이 증가하는 것을 볼 수

있으나 환원, 산화피크는 점차 약하게 나타나고 있음을 알 수 있다. (d)은 기판온도를 300°C 로 주어 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 앞서의 결과들과는 달리 어떤 특정 전압에서 강한 환원, 산화 피크는 나타나진 않았지만 전체적으로 선형적인 반응을 보이면서 비가역성이 거의 없이 반응하는 것을 볼 수 있다. 그리고 앞선 실험결과들과는 다른 대략 $258.9 \mu\text{Ah}/\text{mg}$ 의 가장 큰 용량이 측정되었다.

Fig. 6은 기판온도를 올리면서 행한 실험의 SEM 사진이다. 각각의 조건은 기판온도를 상온에서와 100°C , 200°C , 300°C 로 변화를 주었다. 전체적으로 비교적 조밀한 표면을 가지고 있음을 알 수 있고 매우 작은 입자 크기를 가지고 있는데 그 크기는 대략 $20\sim40 \text{ nm}$ 를 가지고 있음을 알 수 있었다.

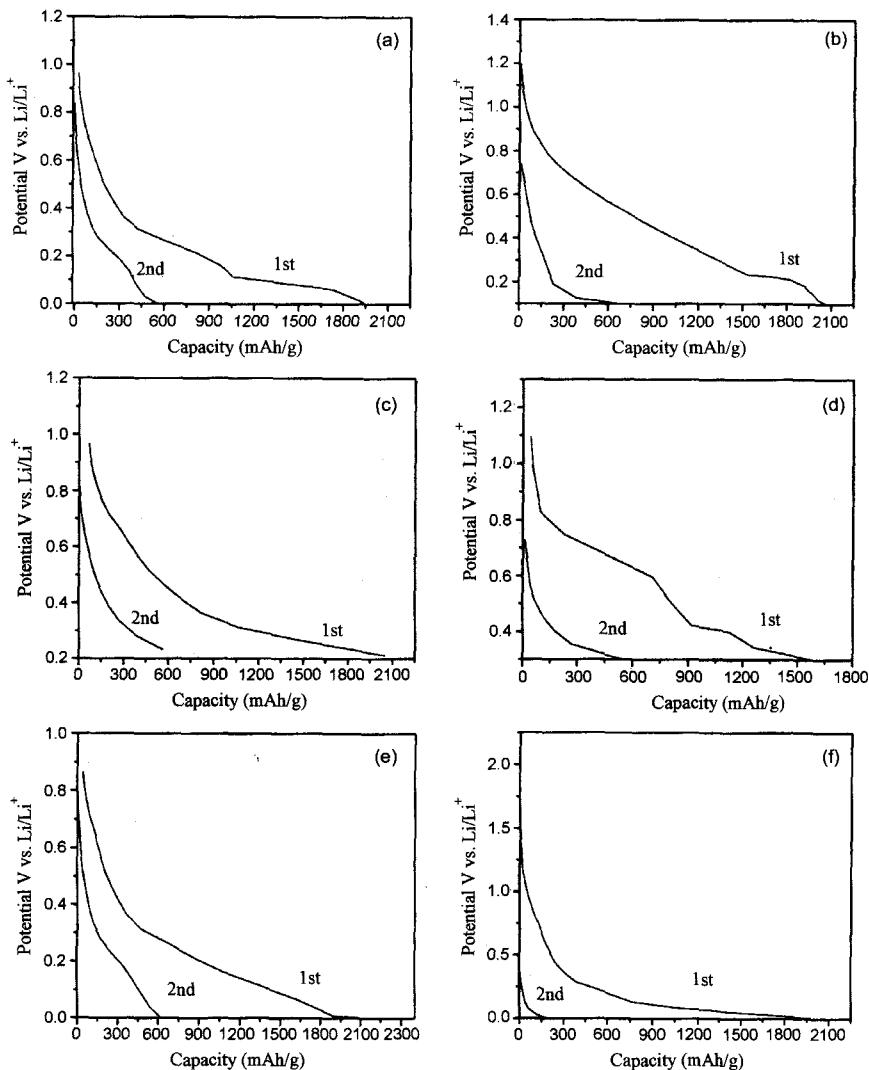


Fig. 7. The potential vs. discharge capacity plot of $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ thin film deposited at 300°C over the voltage range between (a) 0.0 V and 1.0 V , (b) 0.1 V and 1.0 V , (c) 0.2 V and 1.0 V , (d) 0.3 V and 1.0 V , (e) 0.0 V and 0.8 V , (f) 0.0 V and 1.2 V under the rate of $50 \mu\text{A}$ at 300°C .

3.4. 박막 전극의 충방전 특성

정확한 박막 전극의 충방전 특성을 보기 위해 먼저 방전하한을 0.0 V로 고정하고 충전상한을 0.8~1.2 V까지, 그리고 충전상한을 1.0 V로 고정하고 방전하한을 0.3~0.0 V까지 변화를 주어 전반적인 충방전 특성을 알아보았다.

Fig. 7은 300°C에서 제작한 박막의 다양한 충방전 cut-off에 따른 충방전 특성을 나타내었다. 충전상한을 1.0 V로 고정하고 방전하한을 0.0 V에서 0.3 V까지 변화를 주어 충방전실험을 한 것은 대체적으로 모두 일정한 가역용량을 유지하고 있지만 방전하한이 낮아질수록 그 비가역성이 커지는 경향을 볼 수 있었다. Fig. 7에 충전상한을 고정하고 방전상한을 변화시킨 결과와 방전하한을 고정하고 충전상한을 변화시킨 충방전 cycle 증가에 따른 capacity의 변화를 나타내었다. 충전상한을 1.0 V 고정시킨 결과에서 0.0 V에서 1.0 V까지의 비가역성은 76%이고, 0.3 V에서 1.0 V까지의 비가역성은 67%임을 주목할 필요가 있을 것이다. 또 방전하한을 0.0 V로 고정시키고 충전상한을 0.8 V에서 1.2 V까지 변화시킨 결과 충전상한이 높아질수록 capacity가 떨어지는 경향을 볼 수 있다. 비가역성도 충전상한 0.8 V에서 70% 정도의 비가역성을 보이던 것이 1.2 V에선 92%의 큰 비가역성을 보이고 있음을 볼 수 있다. 전체적으로 볼 때 충전상한이 낮을수록 방전하한이 높을수록 충방전 특성이 향상된다고 보여진다.

방전곡선에서 약 0.8 V와 0.35 V 부근에서 plateau가 보이는데 이는 Li-Sn 합금형성 반응으로 추정된다.⁹⁾ Fig. 9에 이론적인 Li-Sn 합금형성 반응을 나타내었으며, Fig. 10은 0.3 V에서 1.0 V까지 10회 충방전후의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 9와 Fig. 10에서 볼 때 충전후의 주어진 전위에서 Li-Sn 합금반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 Ar:O₂=7:3, 기판온도 300°C에서 제작한

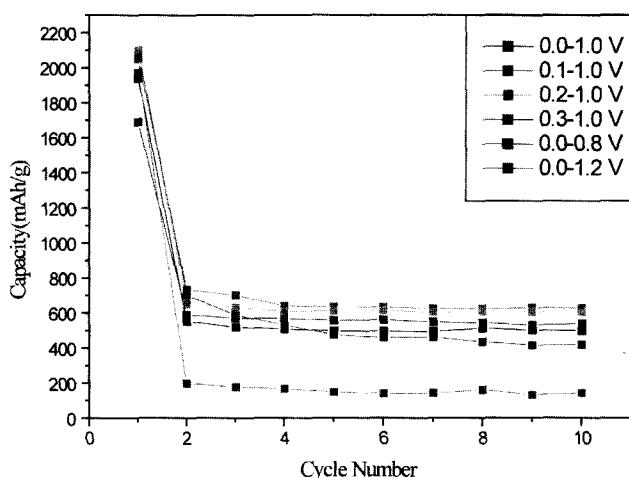


Fig. 8. Cycle behavior $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ thin film with various lower cut-off voltages and various upper cut-off voltages under the rate of 50 μA .

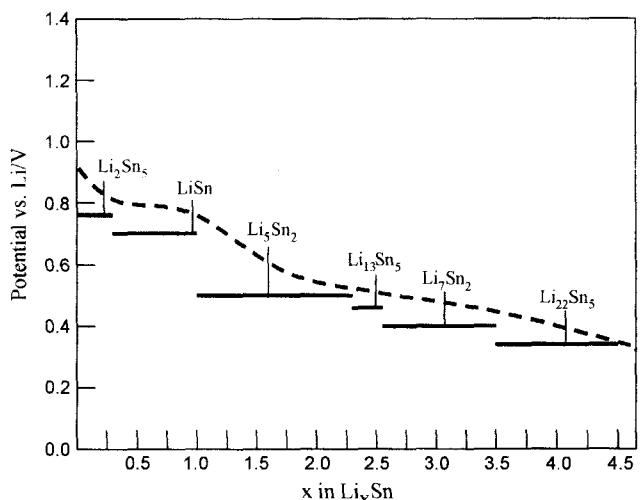


Fig. 9. Theoretical titration curve for reaction of lithium with SnO_2 .⁹⁾ (--- : discharge curve).

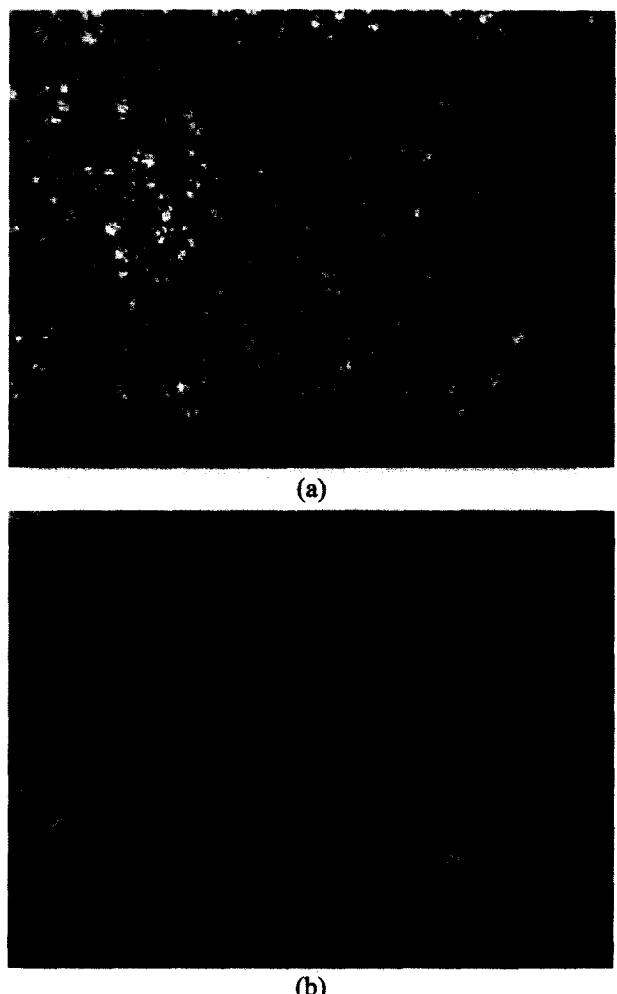


Fig. 10. SEM images of $\text{Sn}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_2$ electrode (a) before charge-discharge and (b) Li-Sn alloy reactants after 10 cycles between 0.01 V and 1.0 V.

박막의 가역적 용량이 약 700 mAh/g로서, 기존에 보고¹⁰⁾ 된 실리콘은 첨가하지 않은 SnO₂ 박막전지에서의 약 500 mAh/g보다 향상되었다.

4. 결 론

Sn_{0.94}Si_{0.06}O₂ 산화물 박막을 R.F. magnetron sputtering 법으로 제조하여 박막의 전기적 특성에 대한 연구 결과로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 주석 산화물 박막에 결정 배향성은 기판온도가 올라감에 따라서 (110), (101), (211)면들이 성장함을 알 수 있었다.
2. 산소의 비율을 조절하여 음극 박막을 제작한 결과 산소의 상대적 양이 많아짐에 따라 우선 방위를 갖는 것으로 나타났고, 점차로 결정성이 증가함을 알 수 있었다.
3. 기판온도를 상온에서 100°C, 200°C, 300°C까지 순차적으로 변화시킨 결과, 기판온도가 올라갈수록 충방전 용량이 향상됨을 알 수 있었다.
4. 충방전 시의 가역성 및 용량은 충전전위가 낮을수록, 방전전위가 높을수록 향상되었다.
5. 소량(6 at%)의 실리콘 도핑에 의해 가역적 용량이 SnO₂의 이론적 용량에 근접하는 700 mAh/g까지 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 학술연구조성비(1999년 4월 1일 ~2003년 3월 31일)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. Nishi, "Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future," *J. Power Sources*, **100** 101-06 (2001).
2. T. U. Woo and Y. G. Son, "Fabrication and Characterization of LiMn₂O₄ Cathode for Lithium Rechargeable Battery by R.F. Magnetron Sputtering(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 552-58 (2001).
3. I. A. Courtney and J. R. Dahn, "Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂BPO₆ and SnO₂ Glass," *J. Electrochem. Soc.*, **144** 2045 (1997).
4. J. S. Kim, W. Y. Yoon and K. S. Yoo, "Enhancement of Cell Performance for an Carbon Anode in Li-ion Battery(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 755-60 (2001).
5. Y. Idota, T. Kubota, A. Matusufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka, "Tin-based Amorphous Oxide: A High-capacity Lithium Ion-storage Materials," *Science*, **276** [30] 1395-97 (1997).
6. R. A. Huggins, "Lithium Alloy Negative Electrodes Formed from Convertible Oxides," *Solid State Ionics*, 113-15, 57-67, (1998).
7. H. Huang, E. M. Kelder, L. Chen and J. Schoonman, "Electrochemical Characterization of Sn_{1-x}Si_xO₂ as Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **81-82** 362-67 (1999).
8. Y. G. Son, "Electrical Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin Film with Various Heat Treatment Conditions(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 492-98 (2001).
9. S. H. Jeong, "A Study on Electrochemical Characteristics of Li Secondary Microbattery of Sn Alloy," Yonsei University (2001).
10. H. C. Son, "Anode Characteristics of Tin Oxide Tin Film for Lithium Secondary Microbattery," Hanyang University (1998).